

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

ESTUDO DA DIFUSÃO DE INTERSTICIAIS
EM MATRIZES DE α -Ti*

Felipe Lipp Bregolin

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Moni Behar e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Porto Alegre

Maio/2008

* Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

Agradecimentos

Ao professor Dr. Moni Behar, pela oportunidade, orientação, paciência, ensinamentos e amizade.

À Prof. Fanny Dymont do (CNEA – Argentina) pela colaboração.

Aos funcionários do Laboratório de Implantação Iônica: Agostinho Bulla, Clodomiro Castello, Paulo Borba, Manoel Pinheiro e Péricles Castello, pela ajuda e qualidade dos serviços prestados.

Aos colegas de laboratório, de sala dos bolsistas e de curso, pela agradável convivência, discussões e amizade.

À minha família, pelo apoio incondicional.

Enfim, agradeço a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

O objetivo desta dissertação consiste no estudo da difusão dos intersticiais, ^{15}N e ^{18}O , em uma matriz de $\alpha\text{-Ti}$. A motivação se origina do fato de haver na literatura resultados contraditórios sobre o comportamento difusivo destes elementos, e de estudar a influência de impurezas presentes na matriz sobre os coeficientes de difusão obtidos para átomos intersticiais.

Os elementos foram introduzidos na matriz utilizando a técnica de implantação iônica. As implantações foram realizadas com os seguintes parâmetros: Para o ^{15}N , energia de implantação foi $E = 75$ keV, com uma dose $\Phi = 6 \times 10^{16}$ átomos/cm², resultando numa concentração de pico de aproximadamente 8 át. %. Para o ^{18}O , a energia de implantação foi $E = 50$ keV, com uma dose $\Phi = 3 \times 10^{16}$ átomos/cm², resultando numa concentração de pico de aproximadamente 6 át. %. Ambas as concentrações de pico estão bem abaixo do limite de solubilidade sólida dos respectivos elementos em $\alpha\text{-Ti}$. A dependência do coeficiente de difusão com a temperatura foi estudada nos intervalos de temperatura de 673 a 1024 K para o ^{15}N , e de 623 a 873 K para o ^{18}O . Os perfis de concentração foram determinados utilizando a técnica de reação nuclear ressonante (NRA), que possui uma alta resolução em profundidade ($\sim 1\text{nm}$).

As medidas realizadas mostraram que, para ambos os elementos estudados, os coeficientes de difusão seguem uma representação linear de Arrhenius. A partir dela, foram encontrados os seguintes parâmetros característicos de difusão: $Q = (183 \pm 2)$ kJ/mol e $D_0 = (1,1 \pm 0,8) \times 10^{-7}$ m²/s para o ^{15}N , e $Q = (169 \pm 5)$ kJ/mol e $D_0 = (2,0 \pm 1,0) \times 10^{-7}$ m²/s para o ^{18}O , os quais são típicos de um comportamento intersticial normal. A comparação dos presentes resultados com os publicados anteriormente nos leva a concluir que a presença de impurezas na matriz de $\alpha\text{-Ti}$ influencia de forma significativa os parâmetros característicos da difusão de ambos elementos.

Abstract

The main objective of the present work is to study the diffusion behavior of the ^{15}N and ^{18}O interstitials in a $\alpha\text{-Ti}$ matrix. This study was motivated by a similar one of the diffusion of ^{18}O in $\alpha\text{-Hf}$, where it was demonstrated that the purity of the matrix has a strong influence on the diffusion parameters Q e D_0 .

With this aim, we have implanted the $\alpha\text{-Ti}$ matrix with the above mentioned diffusers. The implantation parameters were, for ^{15}N : energy $E = 75$ keV and fluence $\Phi = 6 \times 10^{16}$ at/cm² which give a peak concentration of around 8 at%. Instead, parameters for ^{18}O were $E = 50$ keV and $\Phi = 3 \times 10^{16}$ at/cm², which gives a peak concentration of around 6 at%. In both cases the peak concentrations were below the respective solid solubility in $\alpha\text{-Ti}$.

The temperature range for both systems were 673 – 1024 K for ^{15}N , and 623 – 873 K for ^{18}O . The as-implanted and diffused concentration profiles were determined using resonant nuclear reaction technique which, on average, has a depth resolution of 1 nm.

The results of the present investigations show that, for both elements, the corresponding diffusion coefficients follow an Arrhenius behavior, characterized by the following parameters: $Q = (183 \pm 2)$ kJ/mol e $D_0 = (1,1 \pm 0,8) \times 10^{-7}$ m²/s for ^{15}N , and $Q = (169 \pm 5)$ kJ/mol e $D_0 = (2,0 \pm 1,0) \times 10^{-7}$ m²/s for ^{18}O . Which are typical of a normal interstitial diffusion behavior. However, in both cases, is shown that the impurity content of the matrix play a significant role on the diffusion behavior of the interstitials atoms.

Sumário

Introdução	1
Capítulo I: Teoria da Difusão	5
1.1 – 1ª Lei de Fick	5
1.2 – 2ª Lei de Fick	6
1.3 – Soluções da 2ª Lei de Fick para D constante	7
1.3.1 – Filmes Finos ou Fonte Finita	7
1.3.2 – Par de Sólidos Semi-infinitos ou Fonte Finita	10
1.3.3 – Solução para Composição Superficial Constante	11
1.4 – Coeficientes de Difusão: Definições para Diferentes Condições Físicas	12
1.4.1 – Coeficiente de Autodifusão	12
1.4.2 – Coeficientes de Heterodifusão ou Químicos	13
1.5 - Teoria Atômica da Difusão	14
1.5.1 – Movimento Aleatório e o Coeficiente de Difusão	14
1.5.2 – Principais Mecanismos de Difusão	17
1.5.3 – Identificação do Mecanismo de Difusão	20
1.6 – Dependência do Coeficiente de Difusão com a Temperatura (A Lei de Arrhenius)....	21
Capítulo II: Interação de Íons com a Matéria e Técnicas Experimentais	25
2.1 – Processos de Perda de Energia	25
2.2 – Implantação Iônica	28
2.2.1 – Distribuição Espacial dos Íons Implantados	28
2.2.2 – Danos Produzidos por Implantação Iônica	30
2.3 – Reação Nuclear	31
2.3.1 – Teoria	31
2.3.2 – Descrição Experimental	33

Capítulo III: Difusão em Elementos do Grupo IV-B	35
3.1 – Regras Empíricas para Difusão Normal	35
3.1.1 – Autodifusão	35
3.1.2 – Heterodifusão	36
3.2 – Difusão Anômala.....	37
3.2.1 – Fatores Extrínsecos.....	37
3.2.2 – Fatores Intrínsecos	38
3.3 – Difusão em elementos do grupo IV-B.....	39
3.4 – Resultados Preexistentes de Difusão em matrizes de α -Ti	42
Capítulo IV: Procedimentos e Resultados Experimentais	45
4.1 – Preparação das Amostras	45
4.2 – Implantações	46
4.3 – Recozimentos.....	47
4.4 – Análise por Reação Nuclear Ressonante	48
4.5 – Obtenção dos Coeficientes de Difusão.....	49
4.6 – Representação de Arrhenius	50
4.7 – Resultado dos Estudos de Difusão.....	50
Capítulo V: Discussão e Conclusões	55
5.1 – Discussão	55
5.1.1 – Difusão de ^{15}N em α -Ti	55
5.1.2 – Difusão ^{18}O em α -Ti	56
5.2 – Conclusões	61
Referências Bibliográficas.....	63
Apêndice A: Artigos Publicados.....	67

Introdução

O estudo da difusão é de grande importância, tanto sob o ponto de vista da ciência, bem como em aplicações industriais, pois está geralmente relacionada com mudanças ocorridas em metais quando lhes é fornecido calor. A difusão em sólidos, essencialmente, significa a migração de átomos, podendo, em geral, estar relacionada com a criação e migração de defeitos (impurezas, vacâncias e intersticiais, por exemplo), as quais podem acarretar modificações significativas nas propriedades físicas de um material.

Há um interesse especial no estudo da difusão de impurezas em elementos do grupo IV-B da tabela periódica (Hf, Zr e Ti), por serem metais de larga aplicação tecnológica em materiais estratégicos. Como exemplo, pode-se citar o caso do Zr, que compõe ligas usadas como invólucros de elementos combustíveis em reatores de urânio natural e água pesada (ligas Zircaloy 2 e 4, Zr-Nb) e também em tubos de pressão em reatores do tipo CANDU (Zr-Nb). Já o Ti, por sua vez, é largamente usado como material de revestimento (TiN), apresentando excelentes propriedades físicas, como alta dureza, alto ponto de fusão e uma boa condutividade térmica e elétrica.

Por pertencerem ao grupo IV-B da tabela periódica, existem similaridades entre os elementos Hf, Zr e Ti, tais como a transformação alotrópica da fase β (estrutura *bcc*) para a fase α (estrutura *hcp*) ocorrer a baixas temperaturas, a alta reatividade dos mesmos, bem como suas propriedades eletrônicas e termofísicas.

Estudos realizados até meados da década de 80 mostraram que a autodifusão em matrizes de α -Zr possui um comportamento difusivo anômalo, isto é, não segue a lei de Arrhenius [1,2,3]. Tal comportamento anômalo também ocorre para certas impurezas difundindo nessa mesma matriz [4]. Somente depois de extensos estudos teórico-experimentais se verificou que a presença de impurezas intrínsecas (como Fe, Ni, Co e O) eram responsáveis por este comportamento [5,6,7,8].

Simultaneamente, e em razão destes resultados, o grupo de Implantação Iônica do IF-UFRGS, juntamente com a Divisão de Difusão da Comissão Nacional de Energia Atômica da Argentina (CNEA), começaram um estudo sistemático do comportamento difusivo de

diversos elementos substitucionais em matrizes de α -Ti, utilizando as técnicas de retroespalhamento de Rutherford (RBS) e reação nuclear ressonante (NRA). Estas técnicas, por apresentarem alta resolução em profundidade (~ 1 nm) são muito apropriadas para o estudo de difusores lentos ($D \leq 10^{-17}$ m²/s).

Como resultado, se obteve que todos os difusores substitucionais estudados (Hf [9,10], Au [11], Zr [12], Pb [13], Sn [14,15], In [16], Pd [17], Ag [18], Al [18], Ga [19], Ta [20]) mostraram comportamento difusivo normal (tipo Arrhenius), com a exceção do Pd, que apresentava comportamento difusivo misto (intersticial/substitucional). A maioria dos difusores não era sensível a presença de impurezas na matriz. Porém, para certos solutos como Al, Ta e Sn, apesar de possuírem comportamento difusivo normal, este é influenciado pelo grau de pureza da mesma. É importante destacar que, até o presente momento, não existe uma teoria que explique este comportamento.

Nestes últimos anos, a colaboração IF-UFRGS/CNEA voltou-se ao estudo da difusão de intersticiais em matrizes de α -Ti e α -Hf. Os primeiros resultados mostraram que ¹⁸O difunde normalmente em α -Hf [21], porém a difusão é influenciada pelo grau de pureza da matriz.

Portanto, para sistematizar o conjunto de dados sobre a difusão de impurezas intersticiais em elementos do grupo IV-B, realizamos o presente trabalho, onde estudamos a difusão de ¹⁵N e ¹⁸O em α -Ti.

Em ambos os casos, foram utilizadas as mesmas técnicas experimentais. Os solutos ¹⁵N e ¹⁸O foram introduzidos em matrizes de α -Ti por implantação iônica, e os perfis de concentração obtidos pela técnica de reação nuclear ressonante.

O comportamento difusivo do nitrogênio em α -Ti é muito importante, pois exerce forte influencia nas propriedades mecânicas da matriz. Sua difusão em α -Ti foi estudada até o presente momento, utilizando a técnica de NRA, somente por Anttila et al. [22] e pelo presente trabalho. Porém, neste trabalho, as matrizes de α -Ti possuem um grau de pureza superior as utilizadas em [22].

Já para o caso do oxigênio, seu comportamento difusivo em α -Ti foi extensamente investigado devido a seu vasto uso e de suas ligas. Uma pesquisa na literatura até 1988 é apresentada em [23], onde é visto que os valores dos parâmetros de difusão possuem uma grande variação entre os diversos experimentos. Os resultados obtidos diferem entre si por valores muito maiores do que a precisão de seus respectivos experimentos. Em todos os experimentos anteriores a 1979, os perfis de concentração foram obtidos por métodos indiretos de análise. Infelizmente, técnicas convencionais como radiotraçador e seccionamento de amostras não puderam ser usadas, pois não há isótopos de oxigênio com características satisfatórias para estas técnicas.

Posteriormente, o advento da técnica de reação nuclear não-ressonante, usada para obter o perfil de concentração de isótopos de elementos leves, provocou uma melhora significativa na qualidade das medidas de difusão. As primeiras investigações da difusão de O em α -Ti utilizando esta técnica foram feitas por David et al. [24,25]. Esse grupo utilizou uma camada espessa de óxido como uma fonte infinita de oxigênio, análise por reação nuclear e a abrasão das amostras para obter os perfis de concentração. Por outro lado, na década de 80, Vykhodets et al. estudaram a anisotropia na difusão de oxigênio [26] e a dependência da temperatura nos coeficientes de difusão em α -Ti [27], utilizando um método mais direto, reação nuclear ressonante, e um filme fino de óxido sobre as amostras de α -Ti como fonte de oxigênio para o estudo da difusão.

A motivação para a realização do estudo sobre a difusão de ^{15}N e ^{18}O em α -Ti surge então por diversos fatores: a) os resultados contraditórios citados; b) as técnicas indiretas de análise; c) o grau de pureza das amostras; d) a forma de inserção do soluto nas mesmas.

Tudo isso nos leva ao presente trabalho, onde utilizamos métodos experimentais mais refinados que os utilizados nos trabalhos anteriormente citados. Primeiro, inserimos os solutos nas matrizes de α -Ti utilizando a técnica de implantação iônica, permitindo um grande controle sobre a quantidade e profundidade do soluto inserido na matriz. Com a vantagem adicional que, devido ao fato do soluto não estar depositado na superfície, não há formação de camadas de óxido na mesma, para o caso do ^{18}O . Segundo, utilizamos a técnica de reação nuclear ressonante. Técnica esta com alta resolução em profundidade, particularmente adequada para um estudo como este, onde, devido aos pequenos valores

de D esperados, as distâncias de difusão estarão restritas a algumas centenas de nanômetros, para tempos razoáveis de recozimento. Além disto, o perfil de concentração é obtido de forma direta. E por último, talvez o fator mais importante, o grau de pureza de nossas amostras de α -Ti, que é de 99,99%, no mínimo uma ordem de grandeza superior às utilizadas nos trabalhos anteriores.

Essa dissertação está organizada em cinco capítulos e um apêndice, distribuídos da seguinte forma:

- 1) **Capítulo I:** são apresentados aspectos relacionados com a teoria geral da difusão, como as suas equações básicas derivadas de um ponto de vista fenomenológico e, posteriormente, a partir de considerações microscópicas;
- 2) **Capítulo II:** é apresentado um resumo sobre os princípios da interação de íons com a matéria, juntamente com os princípios físicos das técnicas de implantação iônica e NRA;
- 3) **Capítulo III:** é dado um panorama geral dos estudos de difusão de impurezas em elementos do grupo IV-B da tabela periódica, juntamente com os conceitos de difusão normal e difusão anômala em metais;
- 4) **Capítulo IV:** são relatados os procedimentos, condições e resultados experimentais obtidos tanto na difusão de ^{15}N como de ^{18}O em α -Ti;
- 5) **Capítulo V:** são apresentadas as discussões finais e a conclusão deste trabalho;
- 6) **Apêndice A:** São anexados os artigos relacionados a este trabalho.

Capítulo I: Teoria da Difusão

Neste capítulo, é apresentada de forma sucinta a teoria geral da difusão, com ênfase nas partes relevantes a este trabalho. Uma exposição mais abrangente sobre a teoria geral da difusão pode ser encontrado em [28, 29, 30].

1.1 - 1ª Lei de Fick

A primeira lei de Fick é uma lei empírica e relaciona a densidade de fluxo de matéria com o gradiente de concentração. Ao fornecer calor a uma solução inhomogênea, o fluxo de matéria do soluto se dará de forma a diminuir o gradiente de concentração; tal processo é chamado de difusão. Decorrido tempo suficiente, a solução se tornará homogênea e o transporte de matéria cessará.

Tomando como exemplo um sistema em que o gradiente de concentração é paralelo ao eixo x , é razoável tomar o fluxo de matéria através de um plano em x como sendo proporcional ao gradiente de concentração. Pode-se escrever:

$$J = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right), \quad (1.1)$$

onde J é a densidade de fluxo de matéria, c é a concentração de soluto no plano e D é uma constante de proporcionalidade. Experimentalmente se verifica que D independe da magnitude do gradiente de concentração. Portanto, todas as informações relevantes ao processo difusivo estão concentradas na constante de proporcionalidade D , chamada de coeficiente de difusão ou difusividade.

Em uma rede cristalina de simetria cúbica, D terá o mesmo valor em todas as direções, ou seja, a estrutura é dita isotópica em D . De forma mais geral, D é descrito como um tensor. Portanto, a primeira lei de Fick pode ser escrita como:

$$\vec{J} = -\vec{D} \cdot \nabla c, \quad (1.2)$$

1.2 – 2ª Lei de Fick

Quando o transporte de matéria não ocorre em um regime estacionário, ou seja, se a concentração em algum ponto varia com o tempo, a eq. (1.1) ainda é válida, porém não é a forma mais conveniente, pois é experimentalmente difícil realizar medidas de fluxo neste regime. Para obter equações mais convenientes, é utilizada a condição de conservação da matéria:

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial c}{\partial t}, \quad (1.3)$$

Substituindo (1.1) em (1.3), obtém-se:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right), \quad (1.4)$$

Generalizando para três dimensões, tem-se:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (\vec{D} \nabla c), \quad (1.5)$$

A eq. (1.5) é conhecida como a *Segunda Lei de Fick*. Para o caso particular em que o coeficiente de difusão D independe da posição, (1.5) reduz-se a:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c, \quad (1.6)$$

ou, reescrevendo em termos da densidade de fluxo, temos a chamada *equação de continuidade* e provém unicamente do princípio de conservação da matéria:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}, \quad (1.7)$$

que, para o caso unidimensional, resulta em:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (1.8)$$

1.3 – Soluções da 2ª Lei de Fick para D constante

Nesta seção são descritas soluções da eq. (1.6) para alguns casos de interesse usados diretamente neste trabalho, ou por possuírem simplicidade de resolução. Iremos nos restringir a soluções de casos unidimensionais, ou seja, soluções da eq. (1.8). Soluções para casos mais gerais podem ser encontradas em [28,29].

1.3.1 – Filmes Finos ou Fonte Finita

Seja um filme fino, de espessura desprezível, composto por uma quantidade α de soluto inserido em um ponto x_0 de um meio, suficientemente distante das extremidades de forma a considerá-lo como sendo infinito (fig. 1.1).

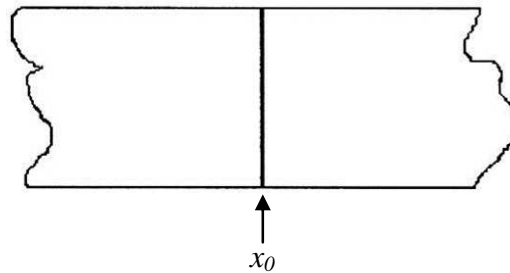


Figura 1.1: Ilustração mostrando um filme fino inserido em um substrato.

Considerando que todo o soluto é confinado ao interior do substrato (não há perdas para o exterior da amostra), tem-se que as condições de contorno do problema são dadas por:

$$\begin{cases} c(x,0) = \alpha\delta(x-x_0) \\ \int_{-\infty}^{\infty} c(x,t)dx = \alpha, \text{ para qualquer } t. \\ \lim_{|x| \rightarrow \infty} c(x,t) = 0 \end{cases} \quad (1.9)$$

A solução para este problema, com as condições de contorno especificadas acima, é dada por uma função gaussiana definida por [31]:

$$c(x,t) = \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}\right), \quad (1.10)$$

onde c é a concentração de soluto, em átomos, a uma profundidade x após um tempo t , e D é o coeficiente de difusão, em unidades de área por tempo. A eq. (1.10) está representada na fig. (1.2), onde é ilustrado o perfil de concentração em função do tempo.

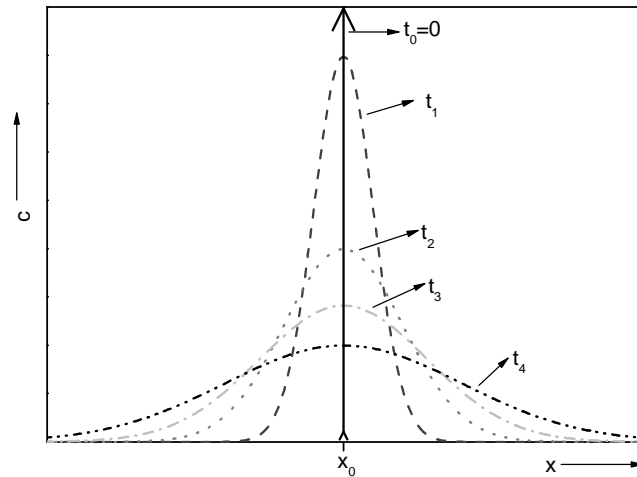


Figura 1.2: Perfil de concentração de um filme fino para diversos tempos, em $t_0 = 0$ (Delta de Dirac e tempos posteriores).

É visto na fig. (1.2), que à medida que a difusão ocorre, a curva $c(x)$ se estende ao longo do eixo x . Mas como a quantidade de soluto no sistema é fixa, a área sobre a curva deve ser constante.

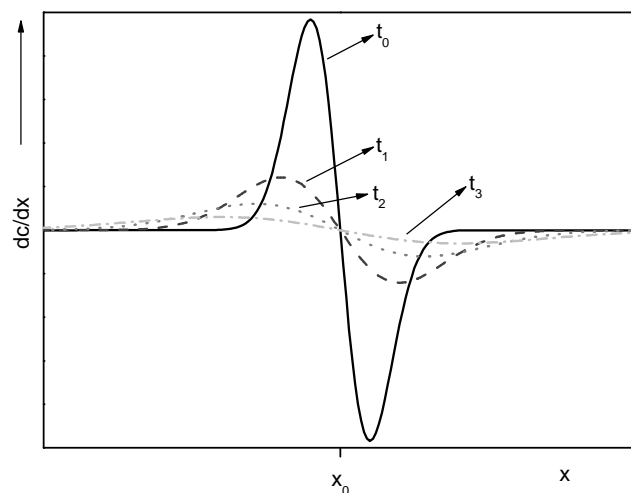


Figura 1.3: Variação da concentração pela posição (dc/dx), a diversos tempos.

Já dc/dx , representado pela fig. (1.3), é proporcional ao fluxo através de um plano em x . Pode-se observar que dc/dx é nulo em x_0 e tende a zero nos extremos.

A eq. (1.10) é solução para um filme fino inserido em uma posição x_0 do material suficientemente distante das extremidades para considerar o mesmo como sendo infinito. Porém, como nenhum meio é verdadeiramente infinito, é necessário determinar o quão extenso deve ser o meio para a solução ser válida. Supondo um filme fino inserido em um meio cujas dimensões são insuficientes para a aproximação de meio infinito, e que nenhum soluto é perdido quando este atinge a extremidade do meio. Este soluto que normalmente teria difundido além do extremo do meio material é refletido de volta para o mesmo, e a concentração nesta região será maior do que a obtida pela eq. (1.10). Um meio é dito infinito quando a quantidade de soluto que seria difundida para além de suas extremidades é considerada insignificante. Arbitrariamente tomando 0,1% como sendo uma porção de soluto suficientemente insignificante, e resolvendo para x' , definido como a distância das extremidades à x_0 , tem-se a seguinte expressão:

$$10^{-3} = \frac{\int_0^{\infty} e^{-x^2/4Dt} dx}{\int_0^{\infty} e^{-x^2/4Dt} dx}, \quad (1.11)$$

Observa-se que o numerador é proporcional a quantidade de soluto além de x' em um meio infinito, e o denominador é proporcional ao total de soluto no meio. A solução desta equação é:

$$x' \approx 4\sqrt{Dt}, \quad (1.12)$$

Como a solução de (1.11) é dada em termos de \sqrt{Dt} , nota-se que, para tempos suficientemente curtos, todo o meio é “infinito”, e o tempo em que o meio será considerado infinito também depende da magnitude de D .

1.3.2 – Par de Sólidos Semi-infinitos ou Fonte Finita

Considerando o caso de um filme espesso de um elemento B, que é depositado sobre outro elemento A (fig. 1.4).

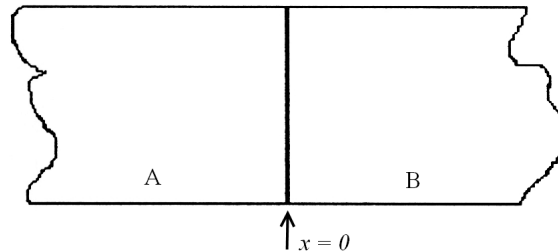


Figura 1.4: Elemento B depositado sobre A.

As condições de contorno são descritas por:

$$\begin{cases} c(x,0) = c' H(x) \\ \lim_{x \rightarrow -\infty} c(x,0) = 0, \\ \lim_{x \rightarrow \infty} c(x,0) = c' \end{cases} \quad (1.13)$$

onde H é a função de Heaviside. A solução obtida para o perfil de concentração em função do tempo é [29]:

$$c(x,t) = \frac{c'}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right], \quad (1.14)$$

onde:

$$\operatorname{erf}(x) \equiv \int_0^x e^{-u^2} du$$

é a função erro.

A solução da eq. (1.14) está ilustrada na fig. (1.5), onde se pode observar que a concentração na interface (x_0) entre A e B permanece inalterada.

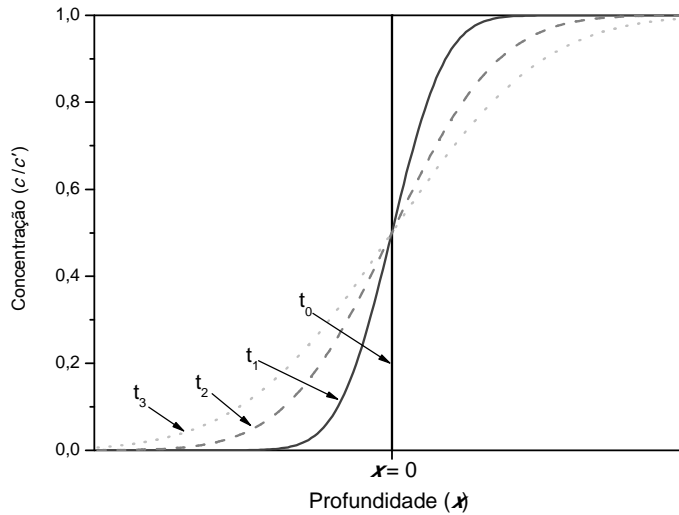


Figura 1.5: Solução para um par de sólidos semi-infinitos (eq. 1.14), à diversos tempos.

1.3.3 – Solução para Composição Superficial Constante

Como visto anteriormente, a eq. (1.10) é solução para um filme fino inserido em um meio. Esta solução também pode ser utilizada na região $x > 0$, para o caso em que uma mistura homogênea com soluto em concentração c' seja colocada em uma atmosfera que reduz a concentração superficial para $c'/2$ para todo $t > 0$. As condições de contorno são descritas por:

$$\begin{cases} c(0, t) = c'/2 \\ c(x, 0) = c' \\ \lim_{x \rightarrow \infty} c(x, t) = c' \end{cases}, \quad (1.15)$$

A solução para este problema ainda é a eq. (1.10). Todavia, se a concentração superficial for mantida a $c = 0$ ao invés de $c'/2$ para $t > 0$, então a solução se torna:

$$c(x, t) = c' \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right). \quad (1.16)$$

De outro modo, se a concentração superficial de um meio livre de soluto for mantida a uma concentração c'' para todo $t > 0$, tem-se que o soluto é continuamente adicionado a amostra, e a solução é equivalente a eq. (1.10), porém agora na região $x < 0$. Como $\operatorname{erf}(-z) = -\operatorname{erf}(z)$, tem-se que:

$$c(x,t) = c'' \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right], \quad (1.17)$$

A situação descrita acima é a situação de *fonte infinita*, uma vez que soluto é adicionado continuamente à amostra. As soluções acima se aplicam também para casos em que a profundidade onde a concentração permanece constante não seja na superfície, bastando transladar a solução em x_0 unidades à direita:

$$c(x,t) = c'' \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x-x_0}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]. \quad (1.18)$$

1.4 – Coeficientes de Difusão: Definições para Diferentes Condições Físicas

1.4.1 – Coeficiente de Autodifusão

Considerando a situação de um sistema homogêneo, onde se introduz átomos do mesmo elemento químico do material (de forma a manter o gradiente do potencial químico nulo), mas que de alguma forma possam ser marcados (por serem radioativos, por exemplo). Como a concentração c de átomos do mesmo elemento químico será tal que $\nabla c \rightarrow 0$, tem-se que a solução da primeira lei de Fick é:

$$j \equiv -D^0 \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (1.19)$$

onde D^0 é chamado de *coeficiente de autodifusão*.

Na literatura existem diversos estudos de autodifusão em filmes finos, como por exemplo, um filme fino de ^{95}Zr em $\alpha\text{-Zr}$ [1]. Também é chamada de autodifusão a difusão de um elemento A em uma liga de composição A_xB_y , porém os coeficientes de autodifusão de A e B não são os mesmos nas ligas e nas substâncias puras.

1.4.2 – Coeficientes de Heterodifusão ou Químicos

a) Coeficiente de Heterodifusão à Diluição Infinita

Se uma concentração de c_i átomos de um elemento A está em uma matriz de um elemento B, tal que $\nabla c_i \rightarrow 0$, a solução da primeira lei de Fick é:

$$j \equiv -D_i^T \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (1.20)$$

onde D_i^T é chamado de *coeficiente de difusão do traçador*, nome devido a técnica de radiotraçador (comumente usada em estudos de difusão), ou ainda *coeficiente de difusão à diluição infinita*. D_i^T representa a mobilidade do componente A no elemento B. A expressão *diluição infinita* significa que a concentração do soluto A é suficientemente pequena de forma a não haver interação entre seus átomos, e também para não provocar alterações significativas na estrutura da amostra composta pelo elemento B.

É possível citar alguns exemplos presentes na literatura sobre o estudo da difusão e determinação do coeficiente de difusão à diluição infinita, como o estudo da difusão de Al e Ag em α -Ti [18], ou a difusão de um filme fino de Hf depositado sobre α -Zr [9].

Esta será a definição de coeficiente de difusão que será utilizada no presente trabalho, pois a quantidade de soluto implantada no material é baixa, estando bem abaixo do limite de solubilidade sólida.

b) Coeficiente de Difusão Mútua ou Interdifusão

Quando uma amostra de um elemento A é colocada em contato com outra de um elemento B, ambos possuindo solubilidade sólida infinita um no outro, ou seja, ambos são completamente miscíveis um no outro, não havendo saturação e, portanto, a formação de uma nova fase. Então, sendo fornecida energia suficiente para a ativação da difusão, se inicia o processo de mistura destes componentes. Considerando o fluxo do componente i com relação a um referencial fixo na extremidade da amostra, pela primeira lei de Fick, tem-se:

$$j_i \equiv -\tilde{D} \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (1.21)$$

onde \tilde{D} é chamado de coeficiente de difusão mútua ou interdifusão.

As amostras não necessitam ser monoelementares. Em geral são ligas do tipo A_xB_y/A_mB_n . Como exemplo, é possível citar o estudo da difusão de um sistema formado por duas camadas de ligas amorfas do tipo: $\alpha\text{-Ni}_{33}\text{Zr}_{67}/\alpha\text{-Ni}_{61}\text{Zr}_{39}$ [33]. O coeficiente de difusão mútua também depende da interação entre os componentes, bem como da mobilidade dos mesmos.

1.5 - Teoria Atômica da Difusão

Até agora o processo de difusão foi descrito sob um caráter puramente macroscópico, pois em nenhum momento a natureza atômica da matéria foi mencionada. Todavia, sabe-se que a difusão e o fluxo de matéria num nível microscópico estão relacionados ao movimento atômico. A frequência e distância dos saltos aleatórios que os átomos realizam entre diferentes posições de um meio material dão origem a parâmetros macroscópicos do sistema usados nas leis de Fick, como a constante de difusividade D . O caso mais simples é de uma rede cristalina unidimensional, pois os átomos estão espaçados regularmente, desde que a frequência de salto e a distância sejam relativamente pequenos.

1.5.1 – Movimento Aleatório e o Coeficiente de Difusão

O problema do *movimento aleatório* (*random walk*) consiste em, dados alguns parâmetros como frequência e distância média de salto, determinar a que distância da posição inicial a partícula estará após um grande número de saltos.

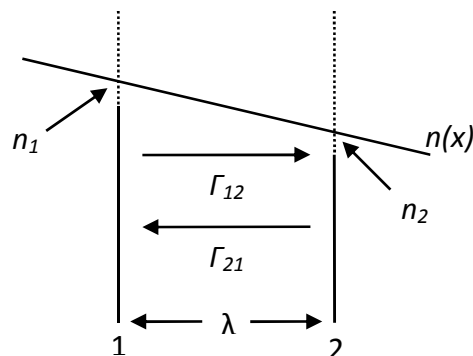


Figura 1.6: Modelo simplificado de difusão unidimensional.

Na Fig. 1.6 está ilustrado um caso simples de um modelo simplificado de difusão unidimensional. Podemos considera-lo como sendo o fluxo de átomos que saltam entre dois planos adjacentes, em uma rede cristalina com espaçamento interplanar λ . Existem n_1 átomos difundentes por unidade de área no plano 1, e n_2 no plano 2. Os átomos saltam de um plano para outro a taxas médias de saltos por átomo, por segundo (Γ_{12} e Γ_{21}), no sentido plano 1 para plano 2, e plano 2 para plano 1, respectivamente. Se cada átomo salta a uma taxa média de Γ vezes por segundo, o numero de átomos saltando para fora do plano 1 em um curto período de tempo δt será $n_1\Gamma\delta t$. Uma vez que metade deles irá saltar para a esquerda, e a outra metade para a direita, o número de átomos saltando do plano 1 para o plano 2, em δt , será de $\frac{1}{2}n_1\Gamma\delta t$. Analogamente, o número de átomos saltando do plano 2 para o plano 1, em δt , será $\frac{1}{2}n_2\Gamma\delta t$. Como Γ é independente do plano considerado, o fluxo líquido de átomos do plano 1 ao plano 2 será:

$$J = \frac{1}{2}(n_1 - n_2)\Gamma. \quad (1.22)$$

A quantidade $n_1 - n_2$ está relacionada à concentração, pois $n_1/\lambda = c_1$ e $n_2/\lambda = c_2$. Então:

$$J = \frac{1}{2}(c_1 - c_2)\lambda\Gamma. \quad (1.23)$$

Porém, essencialmente em todos os estudos de difusão, a concentração c varia lentamente com a posição [29], de tal forma que podemos escrever:

$$c_1 - c_2 = -\lambda \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (1.24)$$

Portanto, a eq. (1.23) pode ser reescrita como:

$$J = -\frac{1}{2}\lambda^2\Gamma \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (1.25)$$

Comparando agora com a primeira lei de Fick, eq. (1.1), identifica-se que:

$$D = \frac{1}{2}\lambda^2\Gamma \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (1.26)$$

Então nota-se que o coeficiente de difusão é determinado pelo quadrado da distância de salto e com a frequência de salto. Generalizando para uma rede tridimensional qualquer, a eq. (1.26) é reescrita como:

$$D = \gamma \lambda^2 \Gamma, \quad (1.27)$$

onde γ depende da geometria da rede, sendo $1/6$ para uma rede cúbica [30], por exemplo.

O fluxo que reduz o gradiente de concentração não resulta de uma força aplicada a fim de que os átomos saltem preferencialmente de um plano para outro. Como cada átomo salta aleatoriamente, se $n_1 > n_2$, haverá fluxo do plano 1 para o plano 2 simplesmente porque existem mais átomos no plano 1 saltando para o plano 2 do que o contrário.

É razoável considerar que λ seja a distância interatômica em uma rede, ou seja, da ordem de 1Å . Assumindo isto, é possível estimar a frequência de salto através de medidas de coeficientes de difusão. A maior parte dos metais, próximos ao seu ponto de fusão, tem coeficientes de difusão de aproximadamente $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ [34]. Como foi assumido que $\lambda = 1\text{Å}$, tem-se que tipicamente $\Gamma = 10^8 \text{ Hz}$. Ou seja, cada átomo da rede muda de posição cerca de 10^8 vezes por segundo. Esse número parece excessivamente grande, mas lembrando que a frequência vibracional destes átomos (frequência de Debye) é da ordem de $10^{12} \sim 10^{13} \text{ Hz}$, tem-se que os átomos somente mudam de posição após vibrarem $10^4 \sim 10^5$ vezes em torno da sua posição de equilíbrio.

Pode-se utilizar, ao invés da frequência total de saltos Γ , as frequências de salto Γ_i , para um salto de um dado sítio da rede a seus i vizinhos mais próximos:

$$\Gamma = \sum_{i=1}^z \Gamma_i, \quad (1.28)$$

Para cristais com estrutura cristalina cúbica, Γ_i é constante e independente de i . Então, se saltos entre seus vizinhos mais próximos estão disponíveis, tem-se que $D_x = D_y = D_z$. No caso de uma estrutura *bcc* de distância interplanar $\lambda = a/2$, onde a é o parâmetro de rede, existem 8 direções de salto, cada uma com comprimento projetado de $\pm a/2$. Neste caso, resulta que $D = a^2 \Gamma_i$ [9]. Para a rede *fcc* o resultado é o mesmo. Já para redes *hcp*, existem

dois valores de frequência de salto, Γ_{\perp} para saltos no plano basal, e Γ_{\parallel} para saltos fora do plano basal, ou seja, assumindo que o eixo z seja perpendicular ao plano basal, tem-se que $D_x = D_y = \frac{1}{2}a^2(3\Gamma_{\perp} + \Gamma_{\parallel})$ e $D_z = \frac{3}{4}c^2\Gamma_{\parallel}$ [30]. Portanto, é possível escrever o coeficiente de difusão ao longo de uma dada direção como sendo:

$$D = \gamma a^2 \Gamma, \quad (1.29)$$

onde γ é um fator que depende da geometria da rede e a é o parâmetro de rede ao longo daquela direção.

1.5.2 – Principais Mecanismos de Difusão

É um fato bem conhecido que os átomos em um cristal oscilam em torno de sua posição de equilíbrio. Ocasionalmente estas oscilações serão grandes o suficiente para permitir que um átomo mude de sítio. São estes saltos de um sítio para o outro que dão origem ao fenômeno da difusão em sólidos.

Nesta seção, o desenvolvimento que segue se aplica praticamente a todos os mecanismos de difusão em sólidos cristalinos ou policristalinos. Serão estudadas as relações entre parâmetros empíricos da difusão com as propriedades microscópicas, mas não serão detalhados alguns mecanismos específicos de migração atômica.

Existem duas classes de mecanismos de migração atômica: uma envolvendo a troca direta de sítio entre átomos da rede, e outra envolvendo a presença de defeitos pontuais na rede (defeitos de ordem atômica, como por exemplo, a ausência de um átomo em um sítio da rede, ou deformações da mesma).

a) Mecanismo de Troca Direta

Neste caso, o movimento atômico consiste na troca direta de posição entre um átomo e um de seus vizinhos mais próximos da rede (fig. 1.7-1). Ou pode ocorrer um mecanismo de rotação (anel) envolvendo três ou quatro átomos (fig. 1.7-2). Porém a probabilidade deste último ocorrer é bastante remota, pois em estruturas compactas a presença de forças de repulsão de curto alcance é grande, e acabam por impossibilitar quaisquer rotações.

b) Mecanismo de Difusão via Defeitos Pontuais

Nesta classe, os mecanismos de difusão requerem a presença de algum tipo de defeito pontual na rede para ocorrerem. Alguns desses mecanismos são:

c) Mecanismo de Difusão via Vacâncias

Em todos os cristais existem alguns sítios desocupados na rede (chamados de vacâncias). Se um átomo em um sítio adjacente salta em uma vacância, o átomo é dito ter difundido via mecanismo de vacância (fig. 1.7-3), e a difusão é chamada substitucional.

O mecanismo de vacâncias está bem estabelecido como mecanismo predominante na autodifusão e difusão de metais e ligas *fcc*. Também se mostrou ocorrer em diversos metais *bcc* e *hcp*, bem como em compostos iônicos e óxidos.

d) Mecanismo Intersticial

Um átomo difunde via um mecanismo intersticial quando passa de um sítio intersticial da rede para algum dos sítios intersticiais mais próximos, sem deformar permanentemente a rede. Os átomos vizinhos na rede devem afastar-se simultaneamente do átomo intersticial, a fim que o mesmo possa passar (fig. 1.7-4).

O mecanismo intersticial ocorre comumente em ligas onde os átomos do soluto geralmente ocupam posições intersticiais (como C em α e γ -Fe), e forem menores que os átomos da matriz. Se o átomo do soluto intersticial for quase tão grande quanto os átomos da rede, a distorção da mesma será muito grande e a energia envolvida será muito alta, portanto, outro mecanismo de difusão (que requer menos energia) tornar-se-á dominante.

e) Outros Mecanismos

Quando os átomos do soluto forem aproximadamente do mesmo tamanho dos átomos da rede, no momento que um átomo do soluto que estiver numa posição intersticial mover-se, irá provocar uma grande distorção na rede. Para contornar esse problema, o átomo difunde pelo mecanismo intersticial indireto (*Interstitialcy*). Nesse mecanismo o átomo do soluto empurrará um de seus vizinhos mais próximos para uma posição intersticial e passará a ocupar uma posição substitucional na rede (fig. 1.7-5). A distorção envolvida

neste mecanismo é bastante pequena, portanto pode ocorrer com relativa facilidade e, de fato, é o mecanismo de difusão dominante para prata em AgBr [35], por exemplo.

Há ainda outro tipo de configuração intersticial, chamada de intersticial estendido ou *Crowdion*. Tal configuração possui vários átomos deslocados em posições intersticiais alinhados em um plano da rede, efetivamente criando uma “corrente” de intersticiais que se difunde em uma certa direção, deslocando átomos da rede de suas posições de equilíbrio (fig. 1.7-6).

Por fim, também existe o mecanismo de difusão misto, no qual o átomo soluto difunde via dois mecanismos, intersticial e de vacância, onde o átomo salta de uma posição intersticial à uma vacância na rede, e novamente para uma posição intersticial, e assim sucessivamente (intersticial → vacância → intersticial).

Estes mecanismos estão ilustrados na figura 1.7, onde estão esquematizados alguns mecanismos mais comuns de difusão.

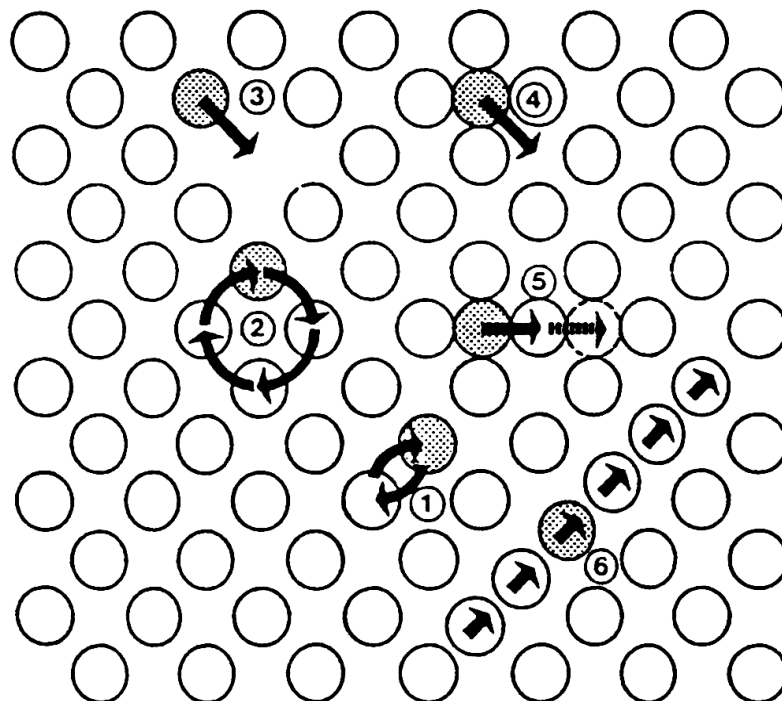


Figura 1.7: Esquema mostrando alguns mecanismos de difusão: 1) troca direta; 2) mecanismo de anel; 3) mecanismo de vacâncias; 4) mecanismo intersticial; 5) mecanismo intersticial indireto; 6) mecanismo intersticial estendido.

1.5.3 – Identificação do Mecanismo de Difusão

Tendo caracterizado na seção anterior os mecanismos de difusão comumente presentes em sólidos cristalinos, é listada a seguir uma sucessão de regras empíricas que permite, a princípio, determinar qual será o mecanismo de difusão predominante para um soluto em um meio.

a) Substitucional

A principal diferença entre difusão substitucional e autodifusão, além do tamanho do soluto, é a interação eletrostática entre o excesso de carga do soluto em relação à vacância. Átomos solutos com valência superior aos átomos da matriz comportam-se como defeitos pontuais positivos na rede, tendo então uma interação atrativa com as vacâncias [29]. Efetivamente, estes solutos possuem uma probabilidade maior de estarem em sítios adjacentes a vacâncias, resultando em coeficientes de difusão substitucionais consideravelmente maiores que os de autodifusão.

É esperado que átomos solutos com as seguintes características exibam um caráter predominantemente substitucional [30]:

- i) raio atômico similar ou maior do que os átomos do meio e/ou;
- ii) caráter fortemente eletropositivo e/ou;
- iii) grande solubilidade sólida no meio.

b) Intersticial

No mecanismo intersticial, é comum encontrar coeficientes de difusão várias ordens de grandeza superiores aos de autodifusão. Portanto, em geral, altas difusividades estão associadas ao mecanismo intersticial, mesmo quando a razão entre os raios atômicos do soluto e do meio sejam pequenas. Estas impurezas são chamadas de *impurezas rápidas* ou *ultra-rápidas* em metais.

Então, a probabilidade de ocorrência de difusão ou dissolução intersticial esta associada aos seguintes fatores [33]:

- i) a matriz deve ter uma estrutura relativamente aberta;
- ii) o soluto deve ter um raio atômico pequeno, de forma que o átomo blindado possa ocupar sítios intersticiais na matriz com um mínimo de superposição com os caroços iônicos dos átomos da matriz;
- iii) o soluto também deve ser relativamente eletronegativo com respeito a matriz (ter baixa valência).

Como mencionado anteriormente, também podem existir mecanismos difusivos mistos, parte intersticial, parte substitucional. Tais mecanismos requerem a presença de vacâncias, o que não ocorre, exceto em regiões próximas a deslocamentos ou à superfície livre. Porém, no presente trabalho, não é necessário considerar mecanismos mistos de difusão, devido a características de pureza e preparação das amostras, bem como características dos solutos e das matrizes utilizadas.

1.6 – Dependência do Coeficiente de Difusão com a Temperatura (A Lei de Arrhenius)

A lei de Arrhenius é uma lei empírica da cinética química, que relaciona a velocidade (taxa) de uma reação química com a temperatura, se aplica também à processos difusivos, e é representada pela equação:

$$D = D_0 e^{-Q/kT}, \quad (1.30)$$

onde D_0 é chamado de fator de frequência ou fator pré-exponencial, Q é a energia de ativação por mol, e k a constante de Boltzmann. D_0 e Q são parâmetros característicos do difusor e da matriz e são independentes da temperatura. Estes parâmetros podem ser obtidos experimentalmente determinando o valor de $D_i(T_i)$ para cada temperatura T_i . A partir disto, é construído um gráfico de $\ln D$ versus $1/T$, chamado de gráfico de Arrhenius, onde se determinam os valores de Q e D_0 , característicos do processo difusivo. A dependência de D com a temperatura se dá através da frequência de saltos Γ . O cálculo de Γ é um problema de difícil resolução, pois são necessários conhecimentos fundamentais sobre

as forças interatômicas e reações cinéticas. A seguir, é desenvolvida uma visão geral da relação de Γ com D .

Na fig. (1.8) estão esquematizados os passos necessários para que um átomo salte de um sítio a outro:

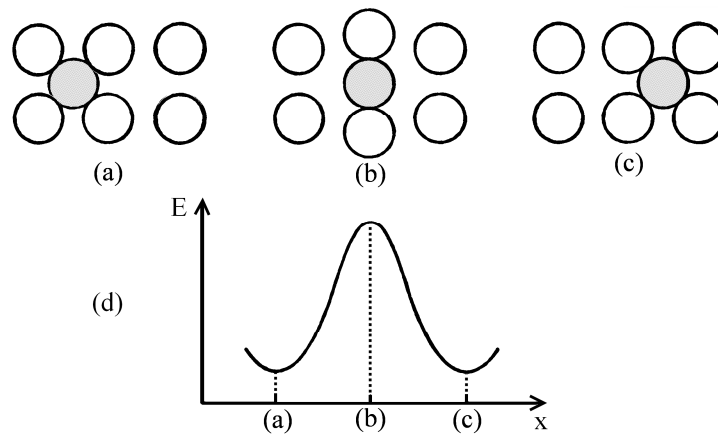


Figura 1.8: Átomo difundente nas posições de equilíbrio [(a) e (c)] e no Ponto de Sela (b); (d) representação da energia livre em função da posição.

Nota-se que é necessário ao átomo ter energia suficiente para ultrapassar a barreira de potencial, pois o átomo difundente precisa deslocar temporariamente os átomos da rede.

O método mais comum para obter Γ é usar a mecânica estatística para calcular a concentração destes complexos ativados ou estados de transição, ignorando o movimento atômico envolvido. O número médio de átomos difundentes por segundo é dado por [29]:

$$\Gamma = \frac{N_m \bar{v}}{\delta} = N_m \nu_0, \quad (1.31)$$

onde N_m é a fração molar de átomos na configuração intermediária, \bar{v} a velocidade média dos átomos que se movem através da posição intermediária, e δ a largura da barreira ou ponto médio. A razão \bar{v}/δ é definida como sendo a frequência que os átomos saltam para fora do estado de transição, podendo ser aproximada pela frequência vibracional da rede ν_0 (frequência de Debye) [29, 36].

O fato de uma constante de taxa, específica de um processo, possuir dependência exponencial com a temperatura, indica que há uma barreira de energia entre o estado inicial

e final do processo [37]. Num estado de equilíbrio, para um grande número de átomos, existe uma fração de N^{EA} átomos excitados com energia suficiente para transpor a barreira de energia, e uma fração de N_0 de átomos no estado fundamental.

Considerando que o estado excitado possui um tempo de vida suficientemente longo para que possa ser atingido um estado de equilíbrio, o número de átomos com energia suficiente para transpor a barreira a uma determinada temperatura T , N^{EA} segue da lei de Boltzmann, e é dado por:

$$N^{EA} = N_0 e^{\left(\frac{\Delta G^{EA}}{kT}\right)}, \quad (1.32)$$

onde ΔG^{EA} é a altura da barreira de energia. A relação entre a energia livre de Gibbs, G , e a entalpia, H , é dada por:

$$\Delta G^{EA} = \Delta H^{EA} - \Delta S^{EA} T, \quad (1.33)$$

onde ΔH^{EA} é a entalpia de migração por defeito, ou seja, a energia mínima que um átomo difusor deve ter para migrar do ponto a ao ponto b , de acordo com a fig. 1.8, e ΔS^{EA} é a entropia de migração de defeito, estando relacionada a propriedades vibracionais e geométricas da rede cristalina.

Fazendo uma analogia com a cinética química, identifica-se Γ como a constante de taxa da reação, então, pela lei de Arrhenius e (1.31), tem-se:

$$\Gamma = v_0 e^{\left(\frac{\Delta G^{EA}}{kT}\right)}, \quad (1.34)$$

a qual substituindo em (1.29), e por (1.33), resulta em:

$$D = \gamma a^2 v_0 e^{\left(\frac{\Delta S^{EA}}{k}\right)} e^{\left(\frac{\Delta H^{EA}}{kT}\right)}. \quad (1.35)$$

Comparando com (1.30), obtêm-se as seguintes relações para os parâmetros independentes da temperatura:

$$D_0 = \gamma a^2 \nu_0 e^{\left(\frac{\Delta S^{EA}}{k} \right)}, \quad (1.36)$$

e

$$Q = \Delta H^{EA}. \quad (1.37)$$

No caso do mecanismo de difusão por vacâncias, é preciso levar em conta a probabilidade X_v de qualquer vizinho próximo da rede ser uma vacância, escrita por:

$$X_v = e^{\left(\frac{-\Delta G_v^0}{kT} \right)}, \quad (1.38)$$

onde ΔG_v^0 é a energia livre de Gibbs de formação de vacância, definida como:

$$\Delta G_v^0 = \Delta H_v^0 - \Delta S_v^0 T. \quad (1.39)$$

Introduzindo esta probabilidade na eq. (1.35), tem-se:

$$D = \gamma a^2 \nu_0 e^{\left(\frac{-\Delta S^{EA} + \Delta S_v^0}{k} \right)} e^{\left(\frac{-\Delta H^{EA} + \Delta H_v^0}{kT} \right)}, \quad (1.40)$$

Conseqüentemente, os parâmetros independentes da temperatura serão:

$$D_0 = \gamma a^2 \nu_0 e^{\left(\frac{-\Delta S^{EA} + \Delta S_v^0}{k} \right)}, \quad (1.41)$$

e

$$Q = \Delta H^{EA} + \Delta H_v^0. \quad (1.42)$$

Portanto, para processos difusivos que envolvem vacâncias, além dos termos relacionados com a migração do defeito (ΔH^{EA} e ΔS^{EA}), deve-se levar em conta os termos relacionados a formação de defeito (vacância), onde ΔH_v^0 é a entalpia de criação de defeito, e ΔS_v^0 a entropia de formação do defeito.

Capítulo II: Interação de Íons com a Matéria e Técnicas Experimentais

O estudo da interação de íons energéticos com a matéria é de vital importância tecnológica, principalmente na área de modificação e análise de materiais. Existem diversas técnicas experimentais que dizem respeito a este tema, todavia ênfase será dada às técnicas relacionadas diretamente ao presente trabalho: *Implantação Iônica* e *Reação Nuclear Ressonante*.

Antes de detalhar cada técnica, é necessário introduzir o conceito de *perda de energia*, que é fundamental nos processos que envolvem interações íon-matéria.

2.1 – Processos de Perda de Energia

À medida que um projétil penetra em um alvo, ele interage com os elétrons e núcleos constituintes do mesmo. Tais interações acarretam num processo de perda de energia cinética deste projétil para o meio e na variação da direção de seu movimento. Este processo depende de parâmetros tais como a densidade e a composição do alvo, bem como as características do projétil (massa, carga e velocidade).

Para quantificar a perda de energia, é considerado um alvo de composição conhecida e espessura Δx , e ΔE como sendo a diferença de energia de um feixe de partículas monoenergéticas antes e depois de atravessar o alvo. Define-se *poder de freamento*, ou taxa de perda de energia por unidade de comprimento, para a energia E_0 do feixe incidente, como [38]:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} = \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0}, \quad (2.1)$$

para um particular projétil, meio e energia do feixe.

Os processos de perda de energia são classificados em dois tipos: eletrônico e nuclear [38].

- *Poder de freamento nuclear*: Consiste em colisões elásticas entre o projétil e os átomos do alvo, mais especificamente, na interação coulombiana blindada entre os mesmos;

- *Poder de freamento eletrônico*: Consiste em colisões inelásticas entre o projétil e os elétrons do alvo, como excitação eletrônica, ionização e troca de carga.

As duas classes de processos descritas acima, em princípio, podem ser consideradas não-correlacionadas. Portanto, o poder de freamento total é dado pela soma dos dois componentes, ou seja:

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_n + \left(\frac{dE}{dx} \right)_e, \quad (2.2)$$

onde os índices n e e representam a parcela nuclear e a eletrônica no poder de freamento.

Este é o tratamento usado em cálculos analíticos, como os realizados pelo programa PRAL [39], ou em programas tipo Monte Carlo, como o programa SRIM [40].

As contribuições de cada componente para o poder de freamento total estão representadas na figura 2.1, e são aproximadamente válidas para qualquer combinação íon-alvo. Entretanto, as regiões onde estão localizados os máximos do poder de freamento são específicas para cada caso.

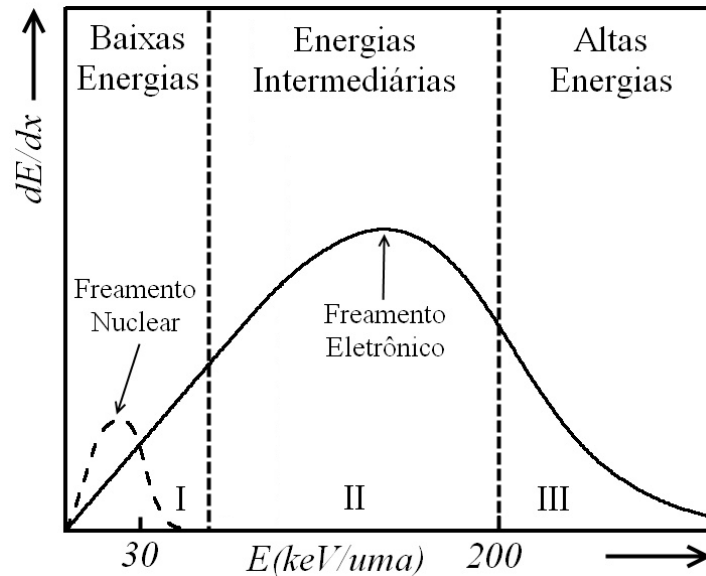


Figura 2.1: Ilustração do comportamento das taxas de freamento nuclear e eletrônico em função da energia do projétil, E_0 .

Qualitativamente, podemos dividir o comportamento observado na figura 2.1 em três regiões, de acordo com energia por unidade de massa atômica do feixe incidente:

- **Região I:** Na região de “baixas energias” ($E_0 < 30$ keV/uma), a interação do projétil com os elétrons do alvo tem caráter friccional, sendo os mesmos tratados como um gás de elétrons. A contribuição de maior significância nesta região provém do poder de freamento nuclear, muito bem descrita pela teoria fenomenológica ZBL, desenvolvida por Ziegler, Biersack e Littmark [39].
- **Região II:** Na região de energias intermediárias ($30 < E_0 < 200$ keV/uma), a perda de energia se deve exclusivamente ao freamento eletrônico. O projétil tem velocidade alta o suficiente para excitar e ionizar átomos do alvo, mas não para capturar elétrons. O processo de freamento nesta região é um problema complexo, e estimativas empíricas e semi-empíricas foram feitas, baseadas em uma compilação sistemática de dados experimentais [41].
- **Região III:** Na região de altas energias, devido à maior velocidade do projétil, passa a ocorrer também a captura de elétrons do alvo e conseqüente mudança do estado de carga do mesmo. Este comportamento é adequadamente reproduzido pela teoria de Bethe-Bloch [41].

2.2 – Implantação Iônica

A implantação iônica é uma técnica que permite introduzir, em princípio, qualquer elemento da tabela periódica em uma região próxima à superfície (de poucos angstroms a alguns microns) de um alvo sólido. Uma grande vantagem desta técnica é a reprodutibilidade de parâmetros, como a concentração absoluta e distribuição (perfil de concentração) dos íons implantados no alvo. Além disso, o processo ocorre de forma limpa, pois o alvo está em vácuo (tipicamente melhor que 10^{-6} bar), sem contato ou exposição a outros materiais, e pura, através da seleção de isótopos feita pelo implantador [43].

Como o processo de implantação é um processo que ocorre em uma situação de não-equilíbrio termodinâmico, ele permite a formação de ligas superficiais que podem exceder os limites de solubilidade sólida e difusividades que governam os processos convencionais. Assim, podem ser criadas ligas metaestáveis em regiões próximas à superfície, variando a concentração gradualmente, o que não gera problemas de adesão, pois não há uma interface abrupta, como ocorre em filmes depositados.

Além disso, também é possível modificar propriedades como a composição e a estrutura da superfície, à temperatura ambiente, sem afetar as propriedades da maior parte do material, o que não é possível utilizando outras técnicas. Seu emprego é de destaque em toda a indústria microeletrônica, onde se utiliza a técnica de implantação para a construção e modificação de dispositivos semicondutores.

Porém, existem algumas desvantagens e limitações práticas: a profundidade máxima alcançada pelos íons é, para casos usuais, da ordem de alguns micrometros; o custo elevado do equipamento; e o fato de que em amostras com superfícies irregulares, haverá diferenças sistemáticas nas distâncias dos caminhos percorridos pelos íons em diferentes pontos da amostra.

2.2.1 – Distribuição Espacial dos Íons Implantados

No processo de implantação iônica, geralmente um grande número de íons é acelerado contra o alvo e, ao penetrarem no mesmo, sofrem uma série de colisões sucessivas, com parâmetros de impacto variáveis. Devido ao grande número de colisões, e

sua natureza estocástica, os íons atingem profundidades diferentes no material. Tal distribuição é descrita por um perfil de concentração, como ilustrado na figura 2.2, onde, se pode ver também, os caminhos percorridos por diversos íons no interior da amostra.

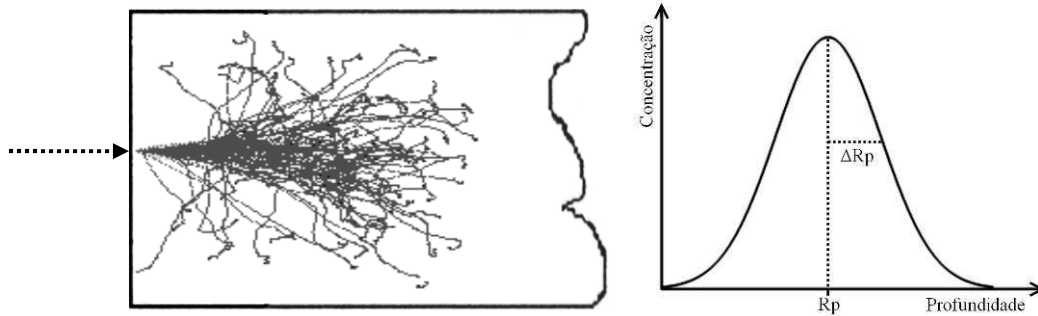


Figura 2.2: Ilustração do processo de implantação iônica.

Sendo x_i a profundidade final que o i -ésimo íon implantado atinge, e supondo N íons implantados, o perfil de implantação é caracterizado pelos seguintes parâmetros ou momentos de distribuição:

- Alcance Médio (1º momento):
$$R_p = \langle x_i \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

- Desvio Padrão (2º momento):
$$\Delta R_p = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - R_p)^2}$$
 (2.3)

- Assimetria ou *Skewness* (3º momento):
$$\gamma_1 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{x_i - R_p}{\Delta R_p} \right)^3$$

- Achatamento ou *Kurtosis* (4º momento):
$$\gamma_2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{x_i - R_p}{\Delta R_p} \right)^4$$

A previsão teórica dos parâmetros que caracterizam um perfil de implantação pode ser realizada resolvendo a equação de transporte correspondente, através do programa PRAL [39], que calcula o 1º e 2º momentos da distribuição. Ou por intermédio de simulações via método de Monte Carlo, pelo programa SRIM [40], que entre outras informações, calcula os quatro momentos da distribuição.

Segundo a teoria clássica de Lindhard, Scharff e Schiot (LSS) [44], a distribuição de íons implantados, em geral, assume uma forma gaussiana, conforme ilustrado na figura 2.2. Em um perfil gaussiano, tem-se que $\gamma_1 = 0$ e $\gamma_2 = 3$, de forma que os parâmetros que caracterizam a distribuição se resumem ao alcance R_p e ao desvio padrão ΔR_p . Com isso, o perfil de concentração é caracterizado pela expressão:

$$c(x) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi\rho\Delta R_p}} e^{-\left(\frac{x-R_p}{\sqrt{2\Delta R_p}}\right)^2}, \quad (2.4)$$

onde Φ é a fluência ou dose implantada em unidades de íons/cm², ρ a densidade atômica da matriz, em átomos/cm³, e x a distância medida ao longo do eixo de incidência do feixe no alvo, em Å, mesma unidade de ΔR_p . A concentração é, então, dada em porcentagem atômica (at. %). Conhecendo o perfil de implantação, é possível estimar uma concentração de pico c_p , centrada na profundidade R_p :

$$c_p(\text{at.}\%) = 4 \cdot 10^7 \frac{\Phi}{\rho\Delta R_p}. \quad (2.5)$$

2.2.2 – Danos Produzidos por Implantação Iônica

Quando um íon energético penetra em uma amostra, ele provoca um grande número de colisões com os átomos da matriz até atingir um estado de repouso. Tais colisões deslocam os átomos da matriz de suas posições de equilíbrio, e o átomo deslocado pode inclusive deslocar outros átomos, e assim sucessivamente, formando o que é chamado de *cascata de colisões*.

As colisões próximas a superfície podem ocasionar a ejeção de matéria (*sputtering*) ou a remoção de camadas do material. Já no caso de colisões mais internas, elas podem resultar em uma distribuição de vacâncias e interstícios, que por sua vez podem gerar defeitos estendidos no material, como discordâncias, aglomerados de impurezas e inclusões.

Porém, em metais e semicondutores, os defeitos produzidos por implantação iônica podem ser eliminados através de recozimentos térmicos a temperaturas que dependem do tipo de material.

A estimativa do número de átomos deslocados de sua posição de equilíbrio induzidos por irradiação, N_{dpa} , é baseada no modelo de Kinchin e Pease, e é definida como [45]:

$$N_{dpa} = \frac{0,8\Phi S_n}{2\rho E_d}, \quad (2.6)$$

onde Φ é a dose implantada, S_n é o fator de perda de energia nuclear, ρ é a densidade de átomos da matriz e E_d é a energia mínima necessária para deslocar um átomo da matriz de sua posição de equilíbrio. Para os metais, E_d é da ordem de 25 eV [46].

2.3 – Reação Nuclear

2.3.1 – Teoria

A análise pela técnica de reação nuclear se caracteriza por ser sensível apenas a isótopos específicos. Embora isto restrinja seu uso, é a mais poderosa ferramenta para os casos onde pode ser usada. Através dela podemos obter, de modo não destrutivo, o perfil de concentração de elementos leves numa matriz de elementos pesados, o que não é possível utilizando a técnica de Espectroscopia por Retroespalhamento de Rutherford (RBS).

A reação nuclear pode ser induzida por prótons, dêuterons, partículas alfa ou íons mais pesados, resultando na emissão de radiação ionizante - prótons, dêuterons, partículas alfa e/ou radiação gama. É possível caracterizar uma reação nuclear por $X(x, \gamma\gamma)Y$, onde x é o projétil que colide com o núcleo alvo X , produzindo um novo núcleo Y e, resultando como produtos da reação nuclear, partículas y , tais como p , d , α e outros elementos leves, e/ou radiação eletromagnética sob a forma de raios gama (γ).

Então, quando uma amostra é irradiada com um feixe monoenergético, a quantidade de radiação ionizante emitida é usada para quantificar a concentração ou mesmo detectar mudanças no perfil de concentração de impurezas [47].

Existem dois tipos de reação nuclear: as ressonantes e não-ressonantes. Na técnica de reação nuclear não-ressonante não é possível determinar um perfil de concentração, pois a seção eficaz de produção é uma curva que varia suavemente com a energia do projétil. Já

na técnica de reação nuclear ressonante (usada no presente trabalho), a seção eficaz de produção (σ) aumenta significativamente na energia de ressonância da reação (E_r), ocasionando um grande aumento na emissão de partículas ou radiação γ . Por este motivo, esta técnica é excepcionalmente adequada para determinação do perfil de concentração.

A seção eficaz de uma reação nuclear ressonante é dada pela formula de Breit-Wigner, que indica que a seção eficaz é máxima quando a energia do íon incidente é igual à energia de ressonância da reação [48]:

$$\sigma \propto \left[(E - E_r)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (2.7)$$

expressão que demonstra que quando $E = E_r$, $\sigma = \sigma_{\text{máx}}$.

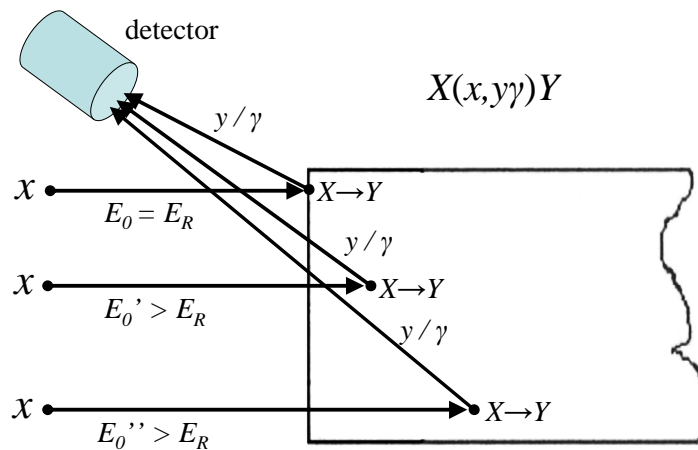


Figura 2.3: Representação da obtenção de um espectro de reação nuclear, para uma reação $X(x, \gamma\gamma)Y$. O feixe de íons x com diferentes energias E_0 , E_0' , E_0'' , incide na amostra. Quando as partículas x atingem o núcleo X , com $E_0 = E_R$, ocorre a reação nuclear, que produz partículas y e/ou raios γ , que são detectados.

Para obter os perfis de concentração, é feita uma varredura em energia sobre as amostras implantadas, onde é obtido o numero de contagens em função da energia do feixe, conforme ilustrado na Fig. 2.3.

A profundidade x e a resolução em profundidade Δx são obtidas usando as expressões a seguir:

A profundidade é dada por [38]:

$$x = \frac{E_0 - E_r}{dE/dx}, \quad (2.8)$$

A resolução em profundidade é determinada pela largura da seção de choque ressonante (Γ) e pela flutuação na energia de bombardeamento δE , que é dada por:

$$\delta E = \sqrt{\Omega_B^2 + \Omega_D^2 + \Omega_{str}^2} \quad (2.9)$$

onde Ω_B é a resolução em energia do feixe, Ω_D o alargamento Doppler devido as vibrações dos átomos no alvo e Ω_{str} é a dispersão do feixe devido às colisões estocásticas dentro do material, onde é assumido que todas as distribuições sejam gaussianas.

Então é necessário convoluir um perfil gaussiano, devido às contribuições acima citadas, com uma função Lorentziana, devido à largura da reação Γ . Porém, se a largura da reação é estreita e menor que δE , podemos simplesmente aproximar a resolução em profundidade por [49]:

$$\Delta x = \frac{\delta E + \Gamma/2}{dE/dx}. \quad (2.10)$$

Para fazer uso efetivo da técnica de reação nuclear, é necessário conhecer qualitativamente a amostra, para encontrar uma reação adequada de acordo com o elemento de interesse presente na amostra, para então definir os parâmetros do feixe, como tipo de projétil e energia.

No presente trabalho, são usadas as reações $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$, com energia de ressonância $E_R = 429$ keV, e $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ com energia de ressonância $E_R = 151,2$ keV. Elas são utilizadas para obter o perfil de concentração do estudo da difusão de ^{15}N e ^{18}O , respectivamente.

2.3.2 – Descrição Experimental

No presente experimento, um feixe de prótons é acelerado a energias iguais ou superiores a E_R , incidindo perpendicularmente na amostra. Conforme a reação de interesse

pode-se detectar as partículas α emitidas, os raios gama, ou mesmo ambos simultaneamente, utilizando dois tipos de detectores em conjunto, conforme esquematizado na Fig. 2.4. Para a detecção de raios gama, é utilizado um cintilador tipo BGO (cristal inorgânico de composição $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$), que possui fonte de alta tensão e pré-amplificador próprios, acoplados ao mesmo. Para detectar as partículas α emitidas, são utilizados dois detectores de estado sólido de Si, de 600mm^2 de área efetiva. Quando os raios gama ou partículas incidem no detector, são gerados sinais de tensão analógicos, proporcionais às energias das partículas ou dos raios gama detectados. Esses sinais são então amplificados e armazenados por um dispositivo denominado de analisador multicanal (MCA).

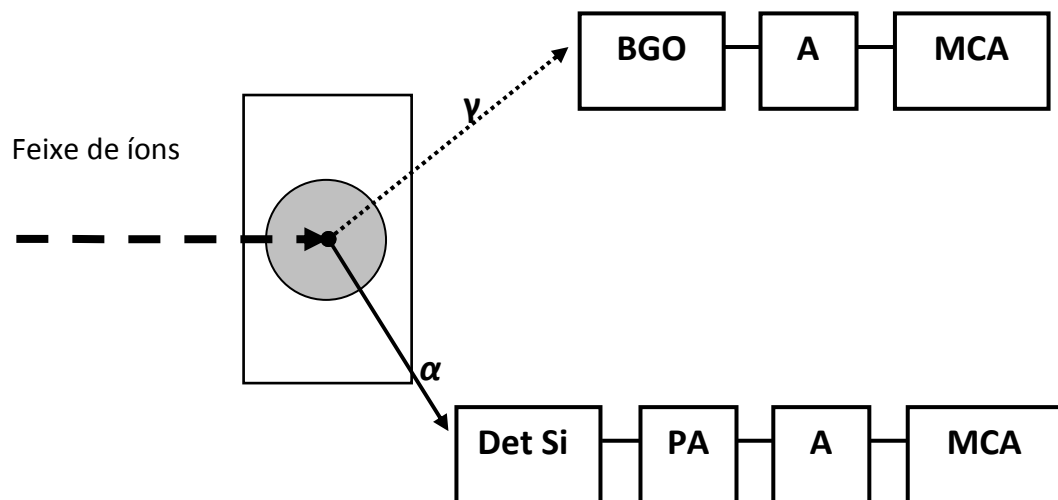


Figura 2.4: Diagrama em bloco do arranjo experimental para obter perfis de profundidade por reação nuclear.

Capítulo III: Difusão em Elementos do Grupo IV-B

Existe na literatura um vasto acervo de dados experimentais sobre o estudo da difusão em metais, que em sua grande maioria são corretamente descritos pelos mecanismos usuais de difusão. Porém, existem alguns casos que apresentam comportamento difusivo não correspondente às regras usuais de caracterização, isto é, não se enquadram em um processo difusivo considerado normal, descrito por um comportamento linear de Arrhenius. Tal comportamento difusivo é chamado de *anômalo*. Dentre esses processos, podemos citar a autodifusão em α -Zr [1,2,3]. Esse material é de grande importância na indústria aeroespacial e nuclear, bem como os demais elementos do grupo IV-B, Ti e Hf.

Primeiramente será definido o que é um comportamento difusivo considerado normal, e posteriormente, o comportamento anômalo.

3.1 – Regras Empíricas para Difusão Normal

Os estudos experimentais realizados, tanto para autodifusão como para heterodifusão, permitem identificar comportamentos sistemáticos dos processos difusivos, que caracterizam a difusão normal. Entre estes comportamentos sistemáticos, o mais importante é a dependência do coeficiente de difusão com a temperatura $D(T)$ estar em conformidade com a lei de Arrhenius, e os valores de Q e D_0 satisfazerem certas regras empíricas.

3.1.1 – Autodifusão

Para metais em que o processo de autodifusão é normal, a dependência do coeficiente de autodifusão com a temperatura segue a lei de Arrhenius (como definido no capítulo 1),

$$D^0 = D_0^0 e^{-\left(\frac{Q}{kT}\right)}, \quad (3.1)$$

onde D_0^0 e Q^0 são parâmetros independentes da temperatura, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Existe uma forte correlação, determinada experimentalmente por Brown e Ashby [50], entre os parâmetros de autodifusão com a temperatura de fusão T_m e o calor latente de fusão L_m . É mostrado que o fator de frequência $D_0^0(T_m)$, e as razões Q^0/T_m e Q^0/L_m são aproximadamente constantes para uma dada estrutura cristalina e tipo de ligação. Podendo ser aplicadas em metais, diversos materiais cerâmicos, semicondutores e cristais iônicos.

As relações empíricas para a energia de ativação de autodifusão Q^0 em metais, justificáveis apenas qualitativamente, e dentro de uma margem de erro de 10 a 25%, são:

$$\begin{aligned} \frac{Q^0}{T_m} &\approx 34 \text{ cal/K} \\ Q^0 &\approx 16,5L_m \end{aligned} \quad (3.2)$$

Já para o fator de frequência de autodifusão D_0^0 , encontrou-se:

$$5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} \leq D_0^0 \leq 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}. \quad (3.3)$$

As relações empíricas acima são chamadas de regras de Hume-Rothery [51].

3.1.2 – Heterodifusão

Para o mecanismo de difusão substitucional, estudos sistemáticos estabeleceram que a energia de ativação da impureza Q_i está relacionada, empiricamente, com a energia de ativação de autodifusão Q^0 , da seguinte forma:

$$\left| \frac{Q_i - Q^0}{Q^0} \right| \leq 0,25. \quad (3.4)$$

Já o fator de frequência da impureza $D_{0,i}$ também está definido no mesmo intervalo que o mecanismo de autodifusão (eq. 3.3).

No mecanismo de difusão intersticial, a difusão do soluto não ocorre por meio de vacâncias, e por isso é esperado que sua energia de ativação seja menor que no caso

substitucional, pois não é necessária energia para a criação das vacâncias. Também não há correlação entre os saltos, ao contrário do mecanismo substitucional, onde a probabilidade da impureza saltar novamente para a vacância original é maior. Estes dois fatores combinados acabam por proporcionar valores esperados do fator de frequência $D_{0,i}$ superiores ao mecanismo substitucional.

3.2 – Difusão Anômala

Em alguns metais, o processo de difusão de impurezas não ocorre de acordo com a lei de Arrhenius. Em tais processos, a difusão é dita ser *anômala*. Pode ocorrer quando um só mecanismo de difusão está atuando, e seus parâmetros Q e D_0 variam com a temperatura, ou alternativamente, dois ou mais mecanismos de difusão cujos parâmetros independem da temperatura. Para o último caso, cada mecanismo individual deve ser predominante em diferentes intervalos de temperatura. Se isto ocorrer, pode-se decompor o coeficiente de difusão D , na representação de Arrhenius, em uma soma de duas funções, onde a primeira exhibe valores dos parâmetros Q e D_0 característicos de uma difusão normal, e o segundo condensa os efeitos anômalos, como amolecimento da rede por fônons ou presença de impurezas difusoras rápidas ou ultra-rápidas, que se acoplam a vacâncias ou intersticiais.

Nos últimos 35 anos foram propostos vários modelos teóricos de difusão que tentam explicar o fenômeno de difusão anômala. Essas teorias baseiam-se em duas fontes diferentes: fatores extrínsecos, como a existência de impurezas ou defeitos estendidos na matriz; ou fatores intrínsecos, que são devidos a características próprias do material.

3.2.1 – Fatores Extrínsecos

Não há um mecanismo específico baseado em defeitos extrínsecos que explique a totalidade dos dados disponíveis sobre a difusão anômala em metais. Assim, salientaremos dois dos mais importantes fatores extrínsecos: defeitos de não-equilíbrio e vacâncias extrínsecas.

Os defeitos de não-equilíbrio se apresentam presumivelmente sob a forma de discordâncias, que seriam introduzidas no material por meio de uma transformação de fase.

Como exemplo, pode-se citar a transformação da fase β para a fase α em metais de transição como Ti, Zr e Hf. Tal transformação introduziria uma alta densidade de discordâncias, as quais seriam estáveis até temperaturas próximas à temperatura de fusão.

Já para o mecanismo de vacâncias extrínsecas, Kidson [52] propôs que as mesmas seriam criadas pela presença de impurezas (oxigênio, em particular), e que acabariam formando pares vacância-impureza (pares de Miller).

3.2.2 – Fatores Intrínsecos

São fatores que estão intimamente ligados a propriedades do material, como estrutura cristalina e tipo de ligação. Como exemplo, podemos citar a presença de fases metaestáveis a temperaturas próximas à temperatura de transição de fase, o que pode acarretar num aumento da complexidade no estudo do processo de difusão. Os principais mecanismos associados a estes fatores são:

- **Instabilidade devido à mudança de fase:** O modelo proposto por Sanchez e De Fontaine [53] sugere que o aumento anômalo da difusão observado pode ser devido à facilidade dos metais do grupo IV-B (Ti, Zr e Hf) em formarem uma fase metaestável ω . A concentração de embriões da fase ω estaria relacionada a fortes aspectos cooperativos resultantes de uma apreciável anarmonicidade dos deslocamentos atômicos. Fato este que ocorre em grande número próximo a temperatura de transição de fase $\beta \rightarrow \omega$ ($T \sim 1180$ K). Em altas temperaturas, as vibrações térmicas da rede tenderão a destruir os embriões ω , tornando a difusão essencialmente normal.

- **Amolecimento da rede por fônons:** Köppers [32] relacionou a entalpia de migração em metais bcc com o amolecimento da rede devido ao fônon $KA \frac{2}{3} \langle 1 \ 1 \ 1 \rangle$, do ramo acústico longitudinal na direção $\langle 1 \ 1 \ 1 \rangle$. A característica especial deste fônon é o fato de seu

vetor de onda e vetor de salto serem paralelos ao longo da linha de primeiros vizinhos. Devido a isto, deslocamentos de planos [1 1 1] são excitados na direção $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$, de forma que dois planos [1 1 1] adjacentes se movem em direção um ao outro, deixando o terceiro plano [1 1 1] inalterado. Por isto, componentes de força repulsiva que resultam da compressão de átomos na direção $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ são eliminados.

No caso extremo do amolecimento, quando dois planos [1 1 1] adjacentes colapsam, a estrutura bcc transforma-se na fase metaestável ω . Outro resultado do trabalho de Köppers é a relação entre a dependência de D com a temperatura e o amolecimento causado pelo modo transversal $T_1A\langle 1\ 1\ 0 \rangle$, o qual também é de muito baixa energia.

3.3 – Difusão em elementos do grupo IV-B

Os elementos do grupo IV-B da tabela periódica, Ti, Zr e Hf, possuem características bem similares, como a existência de uma estrutura bcc (fase β) a altas temperaturas e uma estrutura *hcp* (fase α) a baixas temperaturas. Além disto, suas propriedades eletrônicas e termofísicas são semelhantes.

Estudos de autodifusão de impurezas substitucionais na fase β mostraram algumas peculiaridades, como uma forte curva associada à representação de Arrhenius. Concluiu-se que fatores intrínsecos, como os descritos na seção 3.2.2, eram responsáveis por tal comportamento [54].

Já a fase α foi bem menos estudada. Isto se deve ao fato de que sua estabilidade ocorre apenas a baixas temperaturas ($T \leq 1173$ K), onde é esperado que os coeficientes de autodifusão e difusão substitucional sejam menores que 10^{-17} m²/s. Estes baixos valores de D impossibilitam o uso de técnicas tradicionais de análise para sua determinação, o que limitou o número de estudos realizados.

Em 1984, Horvâth et al. [1] realizaram um estudo cuidadoso, utilizando a técnica de espectrometria de massa por íons secundários (SIMS), sobre a autodifusão em monocristais de α -Zr, onde observaram que a representação de Arrhenius também apresentava uma forte

curvatura, tal como na fase β , caracterizando um comportamento difusivo anômalo. Conforme ilustrado na figura 3.1:

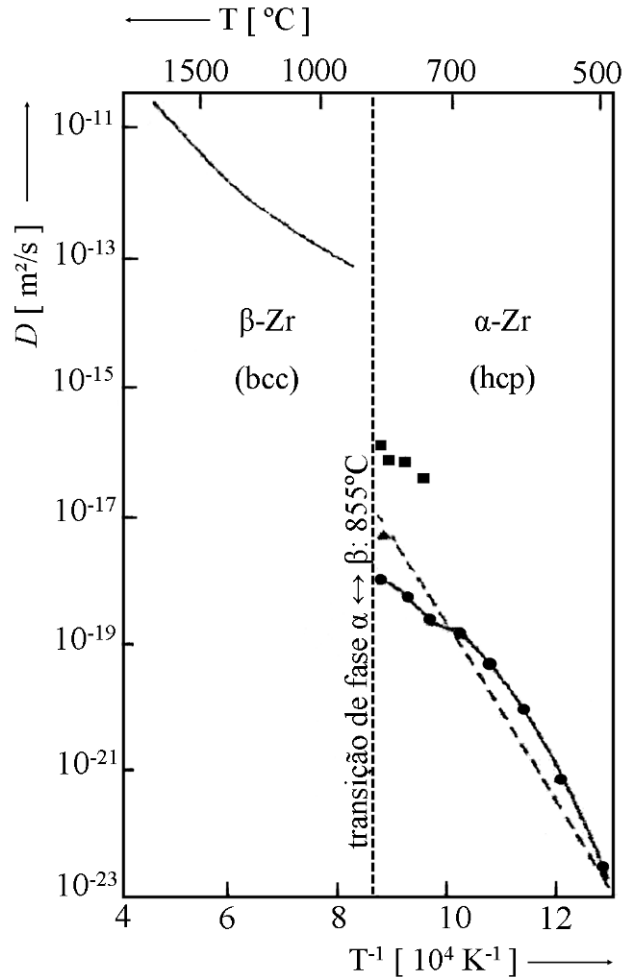


Figura 3.1: Gráfico de Arrhenius para a autodifusão nas fases do Zr. Dados de: ● Horvâth et al. [1]; ■ Dymant e Libanati [2]; ▲ Hood e Schultz [3].

Dando seguimento aos estudos em α -Zr, Dymant et al. [4] encontraram que a difusão de Hf em α -Zr também apresenta um gráfico de Arrhenius com uma forte curvatura negativa.

Mais recentemente, Hood [5,6] desenvolveu uma teoria que explica este comportamento anômalo em termos de fatores extrínsecos associados a impurezas. A temperaturas mais elevadas, a autodifusão seria aumentada pela presença de impurezas que difundem rapidamente em Zr, por mecanismo intersticial. Este efeito seria devido à formação de pares intersticial-vacância. Já a baixas temperaturas, ocorreria a precipitação das impurezas, e as mesmas não participariam do processo difusivo. Conseqüentemente,

haveria um aumento na energia de ativação. Esta descrição é baseada no modelo de Miller [55], que obteve um incremento na autodifusão de Pb pelo acréscimo de pequenas quantidades de Au, o qual é um difusor ultra-rápido em Pb. Para a autodifusão de α -Zr, em particular, Hood [7] sugeriu que a presença de impurezas ultra-rápidas em Zr, como Fe, Ni ou Co, seriam responsáveis pelo aumento da difusividade.

Por outro lado, Frank [8] atribuiu o comportamento anômalo à influência de pares impureza-vacância de difusores ultra-rápidos em α -Zr. Segundo este modelo, haveria dois tipos de configuração de pares ultra-rápidos em α -Zr:

a) **Par F_i - V**: um átomo intersticial, menor que os átomos de Zr, estaria posicionado no centro de uma vacância;

b) **Par F_s - V**: um átomo substitucional, maior que os átomos de Zr, se encontraria posicionado assimetricamente entre duas vacâncias adjacentes.

Em ambas as configurações haveria espaço disponível para mecanismos de trocas atômicas, como simples troca e troca em forma de anel (figuras 3.2a e 3.2b, respectivamente), sendo estes mecanismos de migração extremamente rápidos em comparação a efeitos isolados.

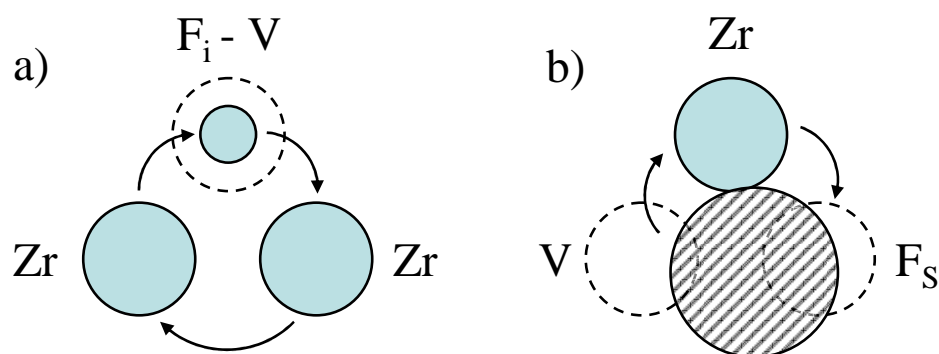


Figura 3.2: Pares de difusão ultra-rápidos segundo o modelo de Frank [8]: a) Par F_i - V; b) Par F_s - V.

Os modelos de Hood et. al [7] e de Frank [8] afirmam que a concentração de impurezas afetaria consideravelmente o comportamento de autodifusão e de difusão em α -Zr. Apesar de tais predições teóricas apontarem os fatores extrínsecos como os causadores do comportamento difusivo anômalo, não existiam na época provas experimentais

concretas. Somente mais tarde foi verificado, utilizando amostras de α -Zr de alta pureza, que de fato a difusão era fortemente afetada por fatores extrínsecos, como as impurezas presentes nas amostras de α -Zr [56].

Estudos de difusão realizados em matrizes de α -Ti [9-19,22-27] e α -Hf [21] tiveram como objetivo investigar a existência de efeitos similares aos observados em α -Zr. Porém, para a maioria absoluta dos difusores em ambas as matrizes, foi observado um comportamento difusivo normal.

3.4 – Resultados Preexistentes de Difusão em matrizes de α -Ti

A difusão em α -Ti normalmente é lenta ($D \leq 10^{-17}$ m²/s), devido à necessidade de se usar baixas temperaturas para os recozimentos térmicos, visto que a temperatura de transição de fase $\alpha \leftrightarrow \beta$ ocorre a 1155 K. Assim, inicialmente, as medidas de difusão em α -Ti foram difíceis de serem realizadas, pois os baixos coeficientes de difusão esperados requerem longos tempos de recozimento e técnicas de medida com alta resolução em profundidade. Recentemente, com o advento das técnicas de retroespalhamento de Rutherford (RBS), reação nuclear (NRA) e a espectrometria de massa de íons secundários (SIMS), tornou-se possível medir difusividades de uma série de elementos em α -Ti. Isto porque estas técnicas possuem uma boa resolução em profundidade (~ 10 nm), se comparado com as técnicas convencionais (~ 1 μ m).

Nas medidas experimentais para as difusões de Hf [9,10], Au [11], Zr [12], Pb [13], Sn [14,15], In [16], Pd [17], Ag [18], Al [18], Ga [19] e Ta [20] em α -Ti, os dados obtidos seguem uma relação linear na representação de Arrhenius, com valores de Q e D_0 característicos de uma difusão normal de impureza substitucional. A única exceção, Pd, apresentou valores dos parâmetros de difusão diferentes do esperado para um caso substitucional puro, indicando um comportamento difusivo misto (substitucional/intersticial) [17]. Na figura 3.3, estão representados os respectivos gráficos de Arrhenius para as impurezas mencionadas acima em α -Ti.

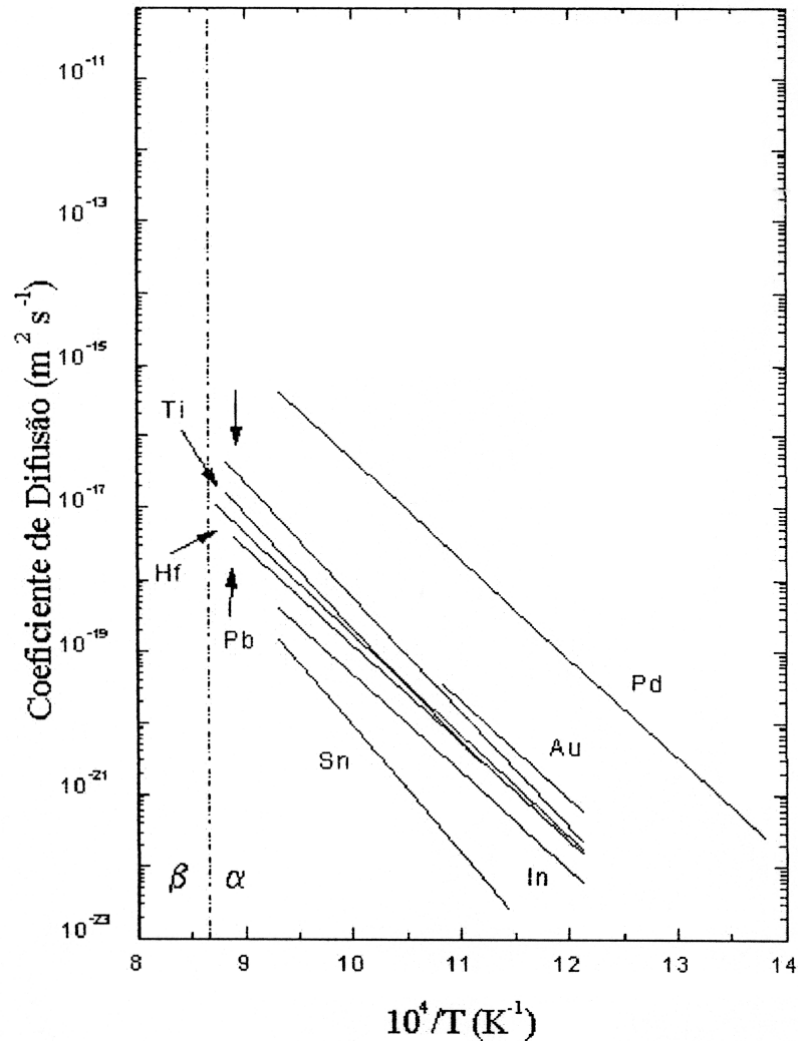


Figura 3.3: Representação de Arrhenius para diferentes elementos difundentes em α -Ti, onde Ti refere-se à autodifusão.

A figura 3.3 mostra que, com exceção do Sn e do Pd, todas as retas estão muito próximas entre si, sendo que para uma determinada temperatura, a diferença é menor que uma ordem de grandeza. Contudo, não foi possível estabelecer uma relação entre os coeficientes de difusão correspondentes a cada elemento e seus parâmetros físicos, como massa, raio atômico ou valência.

Concluído o estudo de difusores substitucionais em matrizes de α -Ti, começaram os estudos de difusores intersticiais nos elementos do grupo IV-B da tabela periódica. O primeiro estudo realizado, de ^{18}O em α -Hf [21], mostrou que a difusão é normal com parâmetros típicos de difusão intersticial, porém estes parâmetros são afetados pelo grau de pureza das amostras utilizadas no experimento.

O objetivo do presente trabalho, onde é estudada a difusão de ^{15}N e ^{18}O em $\alpha\text{-Ti}$, é determinar se a dependência do grau de pureza encontrada por [21] constitui um fato isolado ou, pelo contrário, faz parte de um comportamento generalizado na difusão de intersticiais nas matrizes de elementos do grupo IV-B.

Capítulo IV: Procedimentos e Resultados Experimentais

Neste capítulo, são expostos todos os procedimentos experimentais usados no presente trabalho, bem como os resultados das medidas realizadas.

4.1 – Preparação das Amostras

As amostras consistem em vários discos policristalinos de titânio de alta pureza (99,99%), de 2 cm de diâmetro e 1 mm de espessura, com a composição e concentração de impurezas feitas por análise química, listadas na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Composição e concentração de impurezas nas amostras de α -Ti.

<i>Elemento</i>	<i>Concentração (ppm)</i>
Al	3,45
Cu	0,40
Fe	3,80
Ni	não definido
Pb	não definido
Si	0,335
O	280
N	12
Zr	0,86
Cr	0,23
V	2,35
H	110
C	35

Inicialmente, as amostras sofreram um polimento mecânico. Após o polimento, foram submetidas a um recozimento de 1133 K por 24 horas. Tal procedimento deixa as

amostras policristalinas com poucos e grandes grãos (~ 3 mm de diâmetro). Obter grandes tamanhos de grão é muito importante, pois se podem desprezar os efeitos de difusão pelas fronteiras de grão, uma vez que os comprimentos típicos de difusão no presente trabalho são da ordem de poucas dezenas de nanômetros.

Posteriormente, as amostras sofreram novo polimento mecânico, combinado com um ataque químico de dicromato de amônia calcinado, diluído em ácido fluorídrico a 0,5%. Após este último polimento, repetimos o recozimento citado anteriormente, com o intuito de remover possíveis tensões originadas pelo polimento e eliminar contaminantes. Por fim, as amostras foram submetidas às respectivas implantações de nitrogênio ou oxigênio.

4.2 – Implantações

As implantações foram realizadas utilizando-se do implantador de íons de 500 kV, as análises por reação nuclear foram obtidas utilizando além do implantador de 500 kV, o acelerador de íons tipo Tandem (Tandetron) de 3 MV, ambos do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IF-UFRGS).

Os processos de implantação, bem como as análises por reação nuclear, foram realizados em temperatura ambiente, e em vácuo melhor que 10^{-10} bar. Todas as amostras foram implantadas com correntes da ordem de 100 nA/cm^2 , não havendo, portanto, aquecimentos significativos, devido a pouca potência depositada (~ 6 mW).

Para o caso do nitrogênio, a energia de implantação foi de 75 keV e a dose implantada $\Phi = 6 \times 10^{16}$ íons/cm², chegando-se a uma concentração de pico c_p de aproximadamente 8 át.%. Para o caso do oxigênio, a energia de implantação foi de 50 keV, e

a dose implantada $\Phi = 3 \times 10^{16}$ íons/cm², o que resulta em uma concentração de pico de aproximadamente 6 át.%. Ambas as concentrações de pico estão abaixo dos respectivos limites de solubilidade sólida em α -Ti [57, 58]. Na tabela 4.2 é apresentado um resumo das condições de implantação, bem como as concentrações de pico obtidas após as implantações.

Tabela 4.2: Parâmetros de implantação de ¹⁵N e ¹⁸O em α -Ti

Íon	Energia	Alcance	Desvio Padrão	Dose	Conc. de Pico
	<i>E</i> (keV)	<i>R_p</i> (Å)	ΔR_p (Å)	Φ (íons/cm ²)	<i>c_p</i> (át. %)
¹⁵ N	75	1330	550	6×10^{16}	~8
¹⁸ O	50	870	360	3×10^{16}	~6

4.3 – Recozimentos

Após as implantações, foram realizados vários recozimentos isotérmicos, sempre em vácuo melhor que 10^{-10} bar, em um forno convencional. Antes do recozimento, as amostras são envoltas em uma folha de tântalo, que absorve praticamente todo o oxigênio presente, evitando a formação de óxido de titânio. O conjunto é colocado em um tubo de quartzo, no qual é feito vácuo, sendo depois introduzido no forno. O tempo para a amostra entrar em equilíbrio térmico com o interior do forno é tipicamente da ordem de 200 s, sendo a estabilidade do mesmo da ordem de 1 K.

Cada amostra foi submetida a recozimentos isotérmicos, realizados a diversos tempos e temperaturas, com o objetivo de obter-se diferentes perfis de concentração, para caracterizar a representação de Arrhenius, e a partir dela, os parâmetros característicos do processo difusivo.

As condições e resultados experimentais estão sumarizados na seção 4.7.1 para o estudo do ^{15}N , e 4.7.2 para o ^{18}O .

4.4 – Análise por Reação Nuclear Ressonante

As análises por reação nuclear ressonante das amostras implantadas foram realizadas com feixes de prótons (H^+), utilizando-se as reações ressonantes citadas na tabela 4.3.

Tabela 4.3: Reações ressonantes utilizadas, com as respectivas larguras de ressonância, produto da reação detectado e tipo de detector.

Átomo de Interesse	Reação	E_R (keV)	Γ (keV)	Produto da reação	Detector
^{15}N	$^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$	429,0	0,9	γ	Cintilador BGO
^{18}O	$^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$	151,2	0,05	α	Detector de Si

Para obter os perfis de concentração, é feita uma varredura em energia sobre as amostras implantadas, iniciando um pouco abaixo da energia de ressonância da reação, e avançando em intervalos de 1 keV (fig. 2.3). Para cada medida, é obtido o número de contagens dos eventos detectados (partículas α ou raios γ) em função da energia do feixe. As contagens são normalizadas utilizando-se um integrador de corrente. Para converter o espectro para número de contagens versus profundidade, é usada seguinte relação entre energia e profundidade:

$$x = \frac{E_0 - E_R}{\left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0}}, \quad (4.1)$$

onde x é a profundidade, E_0 a energia do feixe, E_R a energia da reação e dE/dx a perda de energia para o feixe de prótons na amostra de α -Ti, com energia E_0 . O valor de perda de energia foi obtido utilizando o programa SRIM versão 2008 [40].

4.5 – Obtenção dos Coeficientes de Difusão

O perfil de difusão das amostras implantadas pode ser caracterizado por uma Gaussiana. Após os recozimentos, os perfis de difusão podem ser descritos por duas semi-Gaussianas, uma localizada próxima à superfície, e outra se estendendo em direção ao interior do material. A largura da semi-Gaussiana próxima a superfície mantém-se praticamente inalterada apesar dos recozimentos. Isto é devido ao fato que o perfil de concentração está muito próximo à superfície, e a mesma age como uma barreira para a difusão. Por outro lado, a outra semi-Gaussiana se torna mais larga, aumentando com a temperatura e/ou o tempo de recozimento.

Após a determinação dos perfis de concentração, os respectivos coeficientes de difusão D são obtidos a partir do ajuste das semi-Gaussianas que se expandem em direção ao interior do material. Pela equação (1.1), vimos que o desvio padrão do perfil de concentração (σ) é:

$$\sigma = \sqrt{2Dt} \quad (4.2)$$

onde D é o coeficiente de difusão, e t é o tempo de recozimento. Reescrevendo, temos que:

$$D = \frac{\sigma^2}{2t} \quad (4.3)$$

Como estamos interessados em obter o coeficiente de difusão efetivo D , associado ao recozimento térmico, temos que descontar a contribuição do perfil de concentração inicial, ou seja:

$$D = \frac{\sigma^2 - \sigma_0^2}{2t}, \quad (4.4)$$

onde σ é o desvio padrão após o recozimento, σ_0 é o desvio padrão da amostra antes do recozimento, e t é o tempo de recozimento. A principal incerteza na estimativa dos coeficientes de difusão está no procedimento de ajuste, que na maioria dos casos é da ordem de 20% - 25%.

4.6 – Representação de Arrhenius

Após a determinação dos coeficientes de difusão, pela equação (1.30), obtém-se a representação linear da lei de Arrhenius:

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{kT}, \quad (4.5)$$

onde D é a difusividade a temperatura T , D_0 é o fator de frequência, Q a energia de ativação e k , a constante de Boltzmann.

Representando os coeficientes de difusão obtidos pelo método descrito na seção 4.5, em um gráfico de $\ln D(T)$ por $1/T$, obtém-se a chamada representação linear de Arrhenius. O ajuste deste gráfico permite determinar os valores dos parâmetros característicos do processo difusivo (D_0 e Q), que são independentes das temperaturas usadas nos recozimentos. Estes parâmetros caracterizam completamente o processo difusivo da impureza no material.

4.7 – Resultado dos Estudos de Difusão

4.7.1 – Difusão ^{15}N em $\alpha\text{-Ti}$

Para o sistema de ^{15}N implantado em $\alpha\text{-Ti}$, estudamos a difusão com diversos recozimentos térmicos, em um intervalo de temperatura de 673 a 1024 K, com tempos de

recozimento de 900 a $1,026 \times 10^5$ s, como apresentados na tabela 4.4. Os perfis de concentração para algumas temperaturas, antes e depois dos recozimentos, estão ilustrados na figura 4.1.

Na tabela 4.4 estão listadas as difusividades D para cada tempo e temperatura de recozimento, a partir das quais foi realizada a média do coeficiente de difusão, \bar{D} , para cada temperatura de recozimento, tendo como peso a incerteza do ajuste gaussiano. A representação linear de Arrhenius é mostrada na figura 4.2. A partir dela se determinam os parâmetros experimentais característicos deste processo difusivo, os quais são: $Q = (183 \pm 2)$ kJ/mol e $D_0 = (1,1 \pm 0,8) \times 10^{-7}$ m²/s.

Tabela 4.4: Difusividades de ¹⁵N em α-Ti

Temp. (K)	Tempo (10 ³ s)	D (m ² /s)	\bar{D} (m ² /s)
673	102,6	$1,4 \times 10^{-21}$	$1,4 \times 10^{-21}$
723	50	$8,1 \times 10^{-21}$	$7,9 \times 10^{-21}$
	38,1	$7,9 \times 10^{-21}$	
	30,2	$7,6 \times 10^{-21}$	
773	25,2	$3,6 \times 10^{-20}$	$3,2 \times 10^{-20}$
	21,6	$3,2 \times 10^{-20}$	
	20	$3,8 \times 10^{-20}$	
848	15	$3,15 \times 10^{-20}$	$3,1 \times 10^{-19}$
	12,6	$3,1 \times 10^{-19}$	
	10	$3,0 \times 10^{-19}$	
873	5	2×10^{-18}	$1,5 \times 10^{-18}$
	3,6	$1,5 \times 10^{-18}$	
	2	$1,1 \times 10^{-18}$	
923	2,5	8×10^{-18}	7×10^{-18}
	1,8	7×10^{-18}	
	1	6×10^{-18}	
973	2,2	$1,5 \times 10^{-17}$	$1,2 \times 10^{-17}$
	1,8	$1,2 \times 10^{-17}$	
	1,5	1×10^{-17}	
1023	0,9	6×10^{-17}	6×10^{-17}

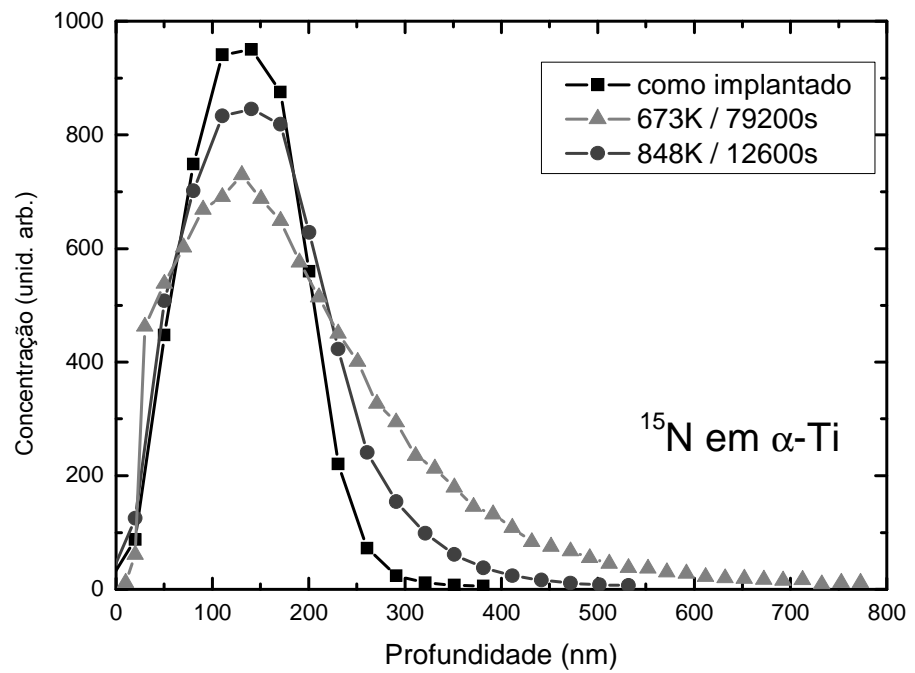


Figura 4.1: Perfis de concentração para ^{15}N em α -Ti.

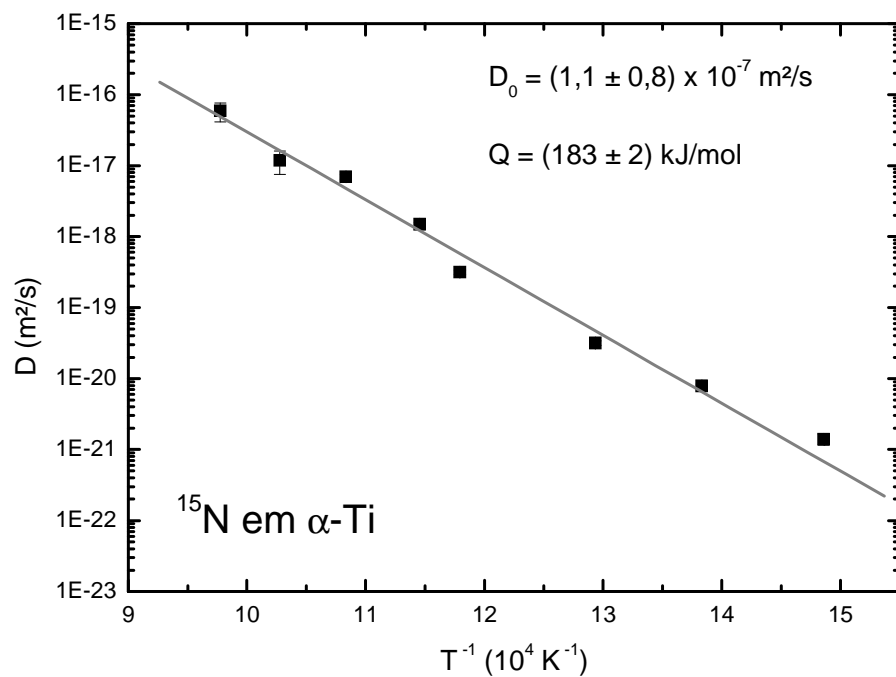


Figura 4.2: Representação linear de Arrhenius para a difusão de ^{15}N em α -Ti.

4.7.2 – Difusão ^{18}O em $\alpha\text{-Ti}$

Para o sistema de ^{15}N implantado em $\alpha\text{-Ti}$, estudamos a difusão com diversos recozimentos térmicos, em um intervalo de temperatura de 623 a 873 K, com tempos de recozimento de 1000 a $7,2 \times 10^4$ s, como apresentados na tabela 4.5. Os perfis de concentração, antes e depois dos recozimentos, estão ilustrados na figura 4.3.

Na tabela 4.5 estão listadas as difusividades D para cada tempo e temperatura de recozimento, a partir das quais foi realizada a média do coeficiente de difusão, \bar{D} , para cada temperatura de recozimento, tendo como peso a incerteza do ajuste gaussiano. A representação linear de Arrhenius é mostrada na figura 4.4. A partir dela se determinam os parâmetros experimentais característicos deste processo difusivo, os quais são: $Q = (169 \pm 5)$ kJ/mol e $D_0 = (2,0 \pm 1,0) \times 10^{-7}$ m²/s.

Tabela 4.5: Difusividades de ^{18}O em $\alpha\text{-Ti}$

Temp. (K)	Tempo (10^3 s)	D (m ² /s)	\bar{D} (m ² /s)
623	72	$1,3 \times 10^{-21}$	$1,3 \times 10^{-21}$
673	69	$1,7 \times 10^{-20}$	$1,7 \times 10^{-20}$
723	20	$2,3 \times 10^{-19}$	$2,2 \times 10^{-19}$
	30	$2,1 \times 10^{-19}$	
773	7,2	9×10^{-19}	8×10^{-19}
	1,0	7×10^{-19}	
823	5,4	$3,1 \times 10^{-18}$	3×10^{-18}
	7,4	$2,9 \times 10^{-18}$	
873	1,8	$1,45 \times 10^{-17}$	$1,4 \times 10^{-17}$
	2,5	$1,35 \times 10^{-17}$	

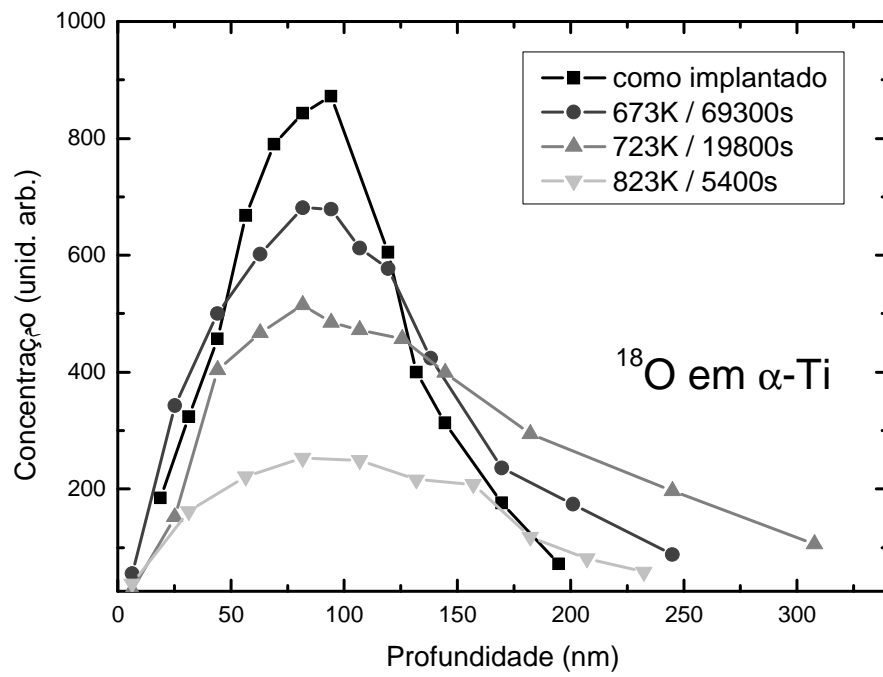


Figura 4.3: Perfis de concentração para ^{18}O em $\alpha\text{-Ti}$.

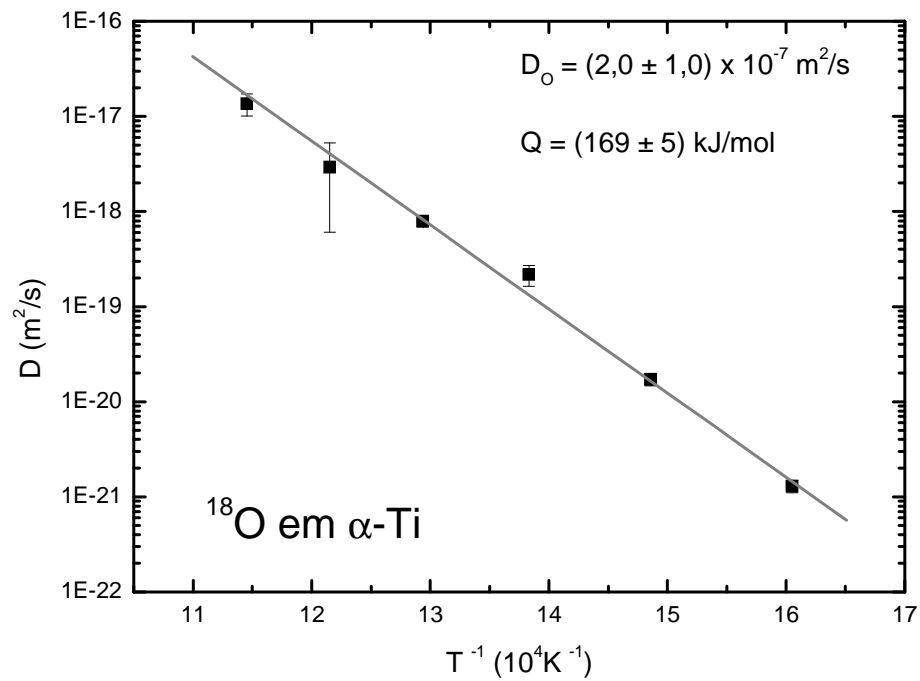


Figura 4.4: Representação de Arrhenius para a difusão de ^{18}O em $\alpha\text{-Ti}$.

Capítulo V: Discussão e Conclusões

O objetivo deste capítulo é discutir os resultados obtidos no presente trabalho e compará-los com as medidas anteriores de intersticiais em α -Ti [22-27,59].

5.1 – Discussão

5.1.1 – Difusão de ^{15}N em α -Ti

Na literatura existe um único estudo anterior ao presente trabalho, realizado por Anttila et al. [22] sobre a análise da difusão de ^{15}N em α -Ti.

O método experimental usado por Anttila et al. é o mesmo que o do presente trabalho, porém com uma diferença bastante significativa: suas amostras de α -Ti possuíam um grau de pureza de 99,9%, inferior a do presente trabalho (99,99%). Essencialmente, o ^{15}N foi implantado em α -Ti com uma energia de 60 keV usando duas doses distintas: uma muito similar a usada por nós, e outra cem vezes maior. Em ambos os casos, eles determinaram o perfil de concentração usando a técnica NRA, através da reação $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ com $E_r = 429$ keV, em uma faixa de temperatura de 723 a 973 K.

Os parâmetros da difusão se mostraram independentes da dose de implantação e seguem um comportamento de Arrhenius caracterizado pelos parâmetros de difusão: $Q = (223 \pm 10)$ kJ/mol e $D_0 = (1,47 \pm 0,33) \times 10^{-5}$ m²/s. Estes valores estão em discordância com os obtidos no presente trabalho, os quais são $Q = (183 \pm 2)$ kJ/mol e $D_0 = (1,1 \pm 0,8) \times 10^{-7}$ m²/s. Uma comparação dos resultados de ambos os experimentos está ilustrada na figura 5.1.

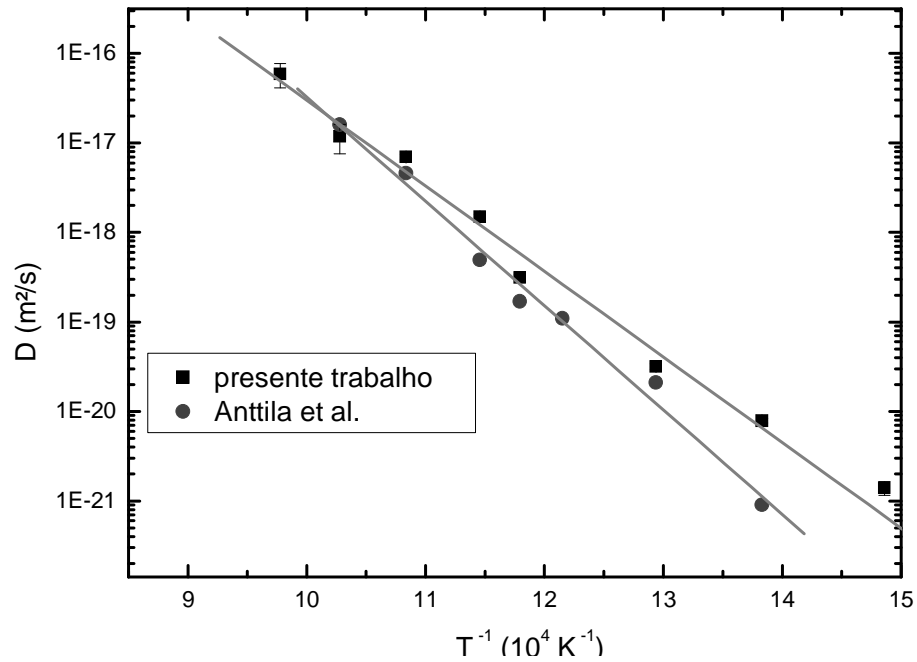


Figura 5.1: Representação de Arrhenius para ^{15}N em $\alpha\text{-Ti}$ obtidas no presente trabalho e por [22].

Inspecionando a figura 5.1, se observa alguns fatos interessantes: Em primeiro lugar deve-se notar que a faixa de temperatura analisada no presente trabalho é maior que a investigada por [22]. E em segundo, para a menor temperatura medida em ambos (623 K) a diferença entre os respectivos coeficientes de difusão é de aproximadamente uma ordem de magnitude. Para maiores temperaturas esta diferença diminui, e para as temperaturas extremas (923 e 973K) não existe diferença, dentro das incertezas dos experimentos. Este comportamento se reflete nos valores obtidos para Q e D_0 em ambos os trabalhos.

Como foram usados os mesmos procedimentos experimentais, para introduzir ^{15}N na matriz e a mesma técnica de análise, a única explicação para as discrepâncias observadas se deve à diferença de pureza das amostras usadas em cada experimento.

5.1.2 – Difusão ^{18}O em $\alpha\text{-Ti}$

A difusão de O em $\alpha\text{-Ti}$ foi extensivamente estudada na década 60 e no início da década de 70 por vários pesquisadores. Contudo, devido aos métodos indiretos usados para

determinar os coeficientes de difusão, existe uma grande discrepância nos dados reportados na literatura [23]. Mesmo em uma estreita faixa de temperaturas entre 973 e 1123 K, os coeficientes de difusão medidos naquela época diferem por mais de duas ordens de magnitude e os valores de Q variam entre 138 a 290 kJ/mol.

No final da década de 70, a técnica de reação nuclear provocou uma mudança qualitativa no estudo da difusão de diversos elementos, em particular o do oxigênio. A primeira investigação deste tipo foi o estudo da dependência da temperatura nos coeficientes de difusão de O em α -Ti [24,25]. Em ambos os trabalhos, as amostras foram obtidas através de rolos de titânio Kroll (processo pirometalúrgico), com um alto nível de impurezas, comparadas às amostras do presente trabalho, como ilustrado na tabela 5.1. Nesta tabela estão listadas as impurezas presentes nas amostras usadas no presente trabalho e em [24], bem como suas respectivas concentrações.

Tabela 5.1: Concentração de impurezas nas amostras de α -Ti usadas no presente experimento e em [24].

<i>Impureza</i>	<i>Presente experimento</i> (wt. ppm)	<i>[24]</i> (wt. ppm)
C	29	170
N	11	150
O	< 300	930
Fe	4	650
Hf	< 60	não mencionado
Si	< 30	250

Em [24], as amostras foram oxidadas por tratamento térmico em atmosfera de oxigênio seco. A faixa de temperaturas estudadas foi de 923 a 1223 K. Para temperaturas acima da temperatura de transformação alotrópica $\alpha \leftrightarrow \beta$ (1155 K), somente foi

considerada a região com solução sólida estabilizada na fase α . Esta região é formada por altas concentrações de oxigênio, devido a seu efeito alfacênico, que mantém a matriz de Ti localmente na fase α mesmo quando a temperatura excede a temperatura de transição de fase.

O perfil de concentração de oxigênio foi obtido pela abrasão da amostra, seguido pela análise por reação nuclear não-ressonante, através da reação $^{16}\text{O}(d, p)^{17}\text{O}$, utilizando um feixe de deutérios com energia de 900 keV, para determinar a concentração em cada profundidade. Em [25], a faixa de temperaturas de 733 a 973 K foi investigada usando a mesma reação nuclear que [24]. Previamente, as amostras foram oxidadas anódicamente, e o conteúdo de oxigênio das camadas de óxido resultantes foi então determinado por reação nuclear, antes dos tratamentos térmicos serem realizados. Os tratamentos térmicos consistiam em aquecer as amostras em vácuo, para proporcionar a difusão do oxigênio. Neste caso, a camada de óxido serve como uma fonte infinita de oxigênio.

Os coeficientes de difusão foram determinados pelo mesmo método que [24], e se ajustam bem com a linha de Arrhenius determinada pelo mesmo, para os pontos em altas temperaturas (973 a 1123 K).

Todavia, deve-se ressaltar que o método usado em [24, 25] possui várias desvantagens. Primeiro, a alta concentração de impurezas presente nas amostras. Segundo, a fonte constante de difusão, formada por uma camada de óxido bastante espessa e que inclui todos os isótopos do oxigênio. Neste caso, a interação entre os átomos intersticiais pode ter uma grande influência na distribuição dos mesmos, e pode proporcionar uma fonte não controlada de oxigênio, via defeitos que atravessam a zona de difusão. Finalmente, os

autores de [24, 25] reconhecem que o uso de uma espessa camada de óxido acima da amostra prejudicou fortemente a análise dos dados. Como consequência, medidas para recozimentos realizados a mesma temperatura mostram grande variação entre si. Apesar destes inconvenientes, deve-se notar que os valores dos coeficientes de difusão obtidos nestes trabalhos, para a faixa de temperaturas de 523 a 673 K, seguem a mesma linha de Arrhenius obtida por [24,25].

No início da década de 90, Vykhodets et al. [26, 27] mediram a difusão de oxigênio em α -Ti na faixa de temperaturas de 769 a 934 K. Uma fonte de difusão de ^{18}O , sob a forma de um filme fino de Ti^{18}O_2 de 30nm de espessura, foi depositado sobre a superfície das amostras de α -Ti. Os perfis de concentração das amostras, como depositadas e posteriormente das mesmas após os tratamentos térmicos, foram determinados à partir da reação nuclear ressonante $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ com $E_r = 762$ keV. O mesmo método foi utilizado para determinar a existência de um filme de óxido de 5nm de espessura sobre as amostras de α -Ti. Os perfis de concentração de ^{18}O foram medidos em profundidades de 1 a 1,5 μm , com a variação na concentração de oxigênio usualmente atingindo duas ordens de magnitude. Devido à presença dessa camada de óxido na superfície, os estágios iniciais dos perfis de concentração apresentaram desvios, o que prejudicou sua análise.

Claramente, o método usado pelo grupo russo [27] é, qualitativamente, superior e mais confiável que aquele usado pelo grupo francês [24, 25]. Primeiro, utilizam um filme fino de óxido, que somente afeta os resultados nos primeiros nanômetros de profundidade e, conseqüentemente, a análise dos dados é simples, pois a determinação dos perfis de concentração é direta, devido ao fato da utilização de reação nuclear ressonante. Devido a qualidade das medidas realizadas no passado, os resultados do presente trabalho só podem

ser comparados diretamente com o grupo russo [27]. Comparando os coeficientes de difusão medidos a temperaturas em comum, se observa que os coeficientes de difusão diferem, no máximo, por um fator de três. Conseqüentemente, os parâmetros de Arrhenius obtidos no presente trabalho, $Q = (169 \pm 5) \text{ kJ/mol}$ e $D_0 = (2 \pm 1) \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, diferem significativamente dos obtidos por [27], $Q = (206 \pm 1) \text{ kJ/mol}$ e $D_0 = (1,15 \pm 0,21) \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, como é ilustrado na figura 5.2.

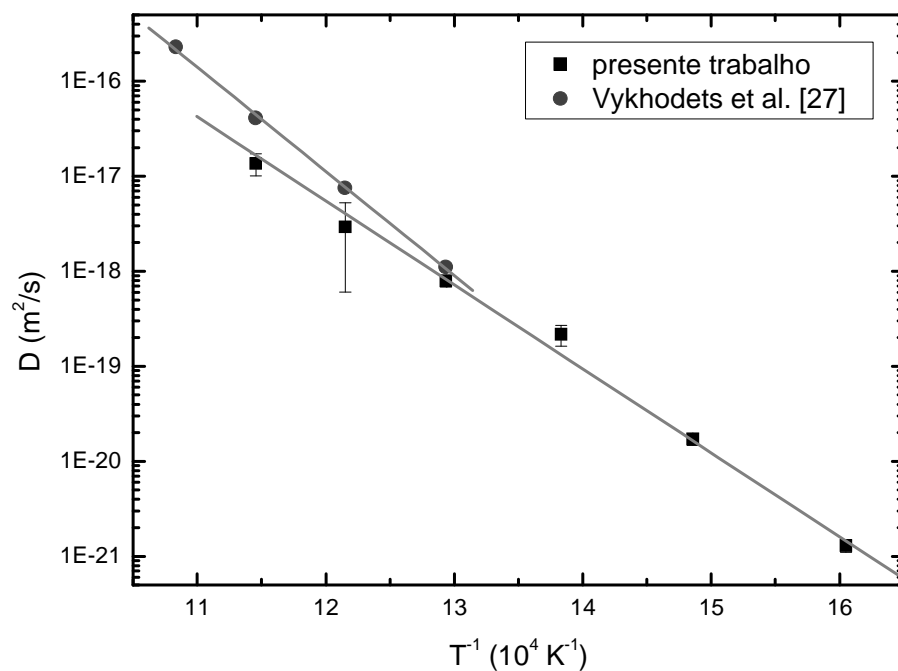


Figura 5.2: Representação de Arrhenius para ^{18}O em $\alpha\text{-Ti}$ obtidas no presente trabalho e em [27].

Como pode ser observado, apesar de serem bem próximos um do outro, eles possuem uma tendência diferente. Atualmente, não se tem uma explicação para esta discrepância, porém podem-se levantar alguns argumentos:

As condições experimentais do presente trabalho possuem algumas vantagens sobre [27]. Primeiro, a técnica de implantação iônica é considerada por nós mais apropriada, pois coloca o difusor dentro da matriz, evitando a formação e a influência do filme de Ti^{18}O_2 na

superfície. Segundo, o intervalo de temperatura analisado no presente trabalho, 250 K versus 150 K por [27], com temperaturas muito mais baixas, tornando o resultado da representação de Arrhenius mais confiável. Terceiro, é utilizada a reação nuclear ressonante mais estreita conhecida até o presente. De fato, a reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ com $E_r = 151,2$ keV tem uma largura ressonante $\Gamma = 50$ eV, que, em conjunto com a dispersão em energia do feixe, proporciona uma resolução em profundidade da ordem de 1 nm (na superfície). Esta resolução em profundidade é 20 vezes superior aquela usada por [27]. Por último, e talvez o fator mais importante, diz respeito à pureza das amostras de α -Ti usadas em cada experimento. Os autores de [27] não mencionaram a concentração de impurezas nas amostras utilizadas. Visto que na época da realização do experimento por Vykhodets et al, se dispunha somente de amostras com grau de pureza, no máximo, de 99,9 %, é altamente provável que as amostras utilizadas eram de um grau de pureza inferior as do presente trabalho. Se esse foi o caso, se poderia atribuir a diferença dos resultados obtidos entre os trabalhos ao grau de pureza das amostras.

5.2 – Conclusões

Vários artigos na literatura relatam que a autodifusão e difusão substitucional em α -Zr possuem um comportamento difusivo anômalo, que não pode ser descrito por uma única representação de Arrhenius. Recentemente foi provado que este comportamento é devido à presença de impurezas ultra-rápidas (como Fe, Ni, Co ou O), que interferem no processo normal de difusão [59].

A situação é menos clara para matrizes de α -Ti. Para processos difusivos substitucionais, foi demonstrado que Sn [15] e Pb [59] não são sensíveis ao grau de pureza

da matriz. Porém, a difusão de Ta [20], Al [18, 32, 60] e a autodifusão [60,61] são claramente dependentes do grau de pureza.

No estudo da difusão de intersticiais em α -Hf [21] e no presente trabalho, se encontrou que a difusão é afetada pelo grau de pureza das amostras. Em particular para o caso da difusão de ^{15}N em α -Ti, se mostrou que utilizando exatamente o mesmo método de introdução de impurezas e análise, se obtiveram resultados diferentes. Esta discrepância só pode ser atribuída ao grau de impureza da matriz.

Em resumo, os difusores estudados no presente trabalho apresentam parâmetros típicos esperados para um comportamento difusivo intersticial normal. Este resultado é coerente com as regras empíricas sobre a dissolução e difusão de solutos em matrizes metálicas. Os valores encontrados foram $Q = (183 \pm 2) \text{ kJ/mol}$ e $D_0 = (1,1 \pm 0,8) \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ para a difusão de ^{15}N em α -Ti e $Q = (169 \pm 5) \text{ kJ/mol}$ e $D_0 = (2 \pm 1) 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ para a difusão de ^{18}O em α -Ti. Porém, claramente está demonstrado que a difusão de intersticiais em α -Ti é afetada pelo grau de pureza da matriz. Também devemos ressaltar que estudos preliminares de difusão de ^{15}N em α -Hf mostram as mesmas características.

Então, concluímos que se torna necessário o desenvolvimento de um modelo teórico para a difusão em α -Ti, como foi feito para α -Zr [59], que inclua as características dos átomos difundentes, bem como a interação com as impurezas presentes na matriz. E, além disto, dar continuidade aos estudos sobre a difusão em elementos do grupo IV-B.

Referências Bibliográficas

- [1] HÔRVATH, J.; DYMENT, F.; MEHRER, H. Anomalous self-diffusion in a single crystal of α -zirconium. *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 126, n. 3, p. 206-214, Nov. 1984.
- [2] DYMENT, F.; LIBANATI, C. M.; FAINSTEI D. Comments on self-diffusion in alpha Zirconium. *Scripta Metall. Mater.*, Oxford, v. 2, n. 4, p. 201-204, 1968.
- [3] HOOD, G. M.; SCHULTZ, R. J. Tracer diffusion in α -Zr. *Acta Metall.*, Elmsford, v. 22, n. 4, p. 459-464, Apr. 1974
- [4] DYMENT, F.; BEHAR, M.; DHERS, H.; GRANDE, P. L.; SAVINO, E.; ZAWISLAK, F. C.; Diffusion of Hf in α -Zr. *Appl. Phys. A*, Berlin, v. 51, n. 1, p. 29-33, July 1990.
- [5] HOOD, G. M. Diffusion and vacancy properties of alpha-Zr. *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 139, n. 3, p. 179-184, July 1986.
- [6] HOOD, G. M. Point defect diffusion in α -Zr. *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 159, p. 149-175, Oct. 1988.
- [7] HOOD, G. M. The anomalous self-diffusion in alpha-Zr. *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 135, n. 2/3, p. 292-295, 1985.
- [8] FRANK, W. Rapid-pair-enhanced diffusion in α -Zr and its integration into the point-defect scenario in h.c.p. metals. *Philos. Mag. A*, London, v. 63, n. 5, p. 897-913, May 1991.
- [9] BEHAR, M.; DYMENT, F.; PÉREZ, R. A.; SANTOS, J. H. R. dos; MALTEZ, R. L.; SAVINO, E. J. Hafnium diffusion in α -Ti. *Philos. Mag. A*, London, v. 63, n. 5, p. 967-972, May 1991.
- [10] PÉREZ, R. A.; DYMENT, F.; BERMUDEZ, G. G.; SOMACAL, S.; ABRIOLA, D. Measurements of Hf diffusion in α -Ti by HIRBS. *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 207, p. 221-227, Dec. 1993.
- [11] SANTOS, J. H. R. dos; FICHTNER, P. F. P.; BEHAR, M.; PÉREZ, R. A.; DYMENT, F.; Au diffusion in α -Ti. *Appl. Phys. A*, Berlin, v. 58, n. 5, p. 453-456, May 1994.
- [12] PÉREZ, R. A.; DYMENT, F.; MATZKE, H. J.; LINKER, G.; DEHERS, H. Zr diffusion in α -Ti measured by RBS and HIRBS. *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 217, n. 1/2, p.48-53, Nov. 1994.
- [13] MIRASSOU, M.; PÉREZ, R. A.; DYMENT, F.; SANTOS, J. H. R. dos; BEHAR, M.; RBS study of diffusion of implanted lead in α -titanium. *Scri. Mater.*, Tarrytown, v. 34, n. 10, p. 1537-1542, 1996.
- [14] PÉREZ, R. A.; BEHAR, M.; DYMENT, F. Diffusion study of Sn implanted in α -Ti. *Philos. Mag. A*, London, v. 75, n. 4, p. 993-1004, Apr. 1997.

- [15] PÉREZ, R. A.; DYMENT, F.; BEHAR, M.; Diffusion of Sn in different purity alpha-Ti. *Mat. Lett.*, Amsterdam, v. 57, n. 18, p. 2670-2674, May 2003.
- [16] PÉREZ, R. A.; SOARES, M. R. F.; BEHAR, M.; DYMENT, F. Indium diffusion study in α -titanium. *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 249, p. 52-57, Sept. 1997.
- [17] BEHAR, M.; SOARES, M. R. F.; DYMENT, F.; PÉREZ, R. A.; BALART, S. Diffusion of palladium in alpha-Ti studied by means of Rutherford back-scattering and channeling techniques. *Philos. Mag. A*, London, v. 80, n. 6, p. 1319-1334, June 2000.
- [18] ARAÚJO, L. L.; BEHAR, M. Al and Ag diffusion in alpha-titanium. *Appl. Phys. A*, v. 71, n. 2, p. 169-174, Aug 2000.
- [19] BEHAR, M.; SANTOS, J. H. R. dos; BERNARDI, F.; DYMENT, F.; Diffusion of Ga implanted into alpha-Ti studied by means of the Rutherford backscattering technique. *Defects and Diffusion in Metals*, Zurich, v. 213, n. 2, p. 1-15, 2003.
- [20] PÉREZ, R. A.; DYMENT, F.; BERMUDEZ, G. G.; ABRIOLA, D.; BEHAR, M. Diffusion of Ta in alpha-Ti. *Appl. Phys. A*, New York, v. 76, n. 2, p. 247-250, Feb. 2003.
- [21] BERNARDI, F.; BEHAR, M.; RUZZARIN, A.; SANTOS, J. H. R. dos; DYMENT, F. Diffusion study of O-18 implanted into alpha-Ti using the nuclear resonance technique. *Appl. Phys. A*, New York, v. 83, n. 1, p. 37-40, Apr. 2006.
- [22] ANTTILA, A.; RAISANEN, J.; KEINONEN, J. Diffusion of nitrogen in alpha-Ti. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 42, n. 6, p. 498-500, 1983.
- [23] LIU, Z.; WELSCH, G. Literature survey on diffusivities of oxygen, aluminum, and vanadium in alpha-Titanium, beta-Titanium, and in Rutile. *Metal. Trans. A*, Warrendale, v. 19, n. 4, p. 1121-1124, Apr. 1988.
- [24] DAVID, D.; GARCÍA, E. A.; LUCAS, X.; BERANGER, G. Study on oxygen diffusion in alpha-Titanium oxidized between 700-degrees-c and 950-degrees-c. *J. Less Common Met.*, Lausanne, v. 65, n. 1, p. 51-69, 1979.
- [25] DAVID, D.; BERANGER, G.; GARCÍA, E. A. A study of the diffusion of oxygen in alpha-Titanium oxidized in the temperature-range 460-degrees-c-700-degrees-c. *J. Electr. Chem. Soc.*, Pennington, v. 130, n. 6, p. 1423-1426, 1983.
- [26] VYKHODETS, V. B.; KLOSTMAN, S. M.; KURENNYK, T. Y.; KURMAYEVA, L. D.; LEVIN, A. D.; PAVLOV, V. A.; PLEKHANOV, M. A.; SMIRNOV, L. V. Oxygen diffusion in alpha-Ti .1. Oxygen diffusion anisotropy in alpha-Ti. *Phys. Met. Metallography*, Moscow, v. 63, n. 5, p. 974-980, May 1987.
- [27] VYKHODETS, V. B.; KLOSTMAN, S. M.; KURENNYK, T. Y.; LEVIN, A. D.; PAVLOV, V. A. Oxygen diffusion in alpha-Ti. *Phys. Met. Metallography*, Moscow, v. 68, p. 94, 1989.
- [28] CRANK, J. *The mathematics of diffusion*. Oxford: Clarendon Press, 1975.
- [29] SHEWMON, P. G. *Diffusion in solids*. New York: McGraw-Hill, 1963.

- [30] PHILIBERT, J. *Atom movements: diffusion and mass transport in solids*. Les Ulis: Editions de Physique, 1957.
- [31] BUTKOV, E. *Física Matemática*. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978.
- [32] KÖPPERS, M.; DERDAU, D.; FRIESEL, M.; HERZIG, C. Self-diffusion and group III (Al, Ga, In) Solute Diffusion in hcp Titanium. *Defect Diffus. Forum*, Zurich, v. 143, p. 43-48, 1997.
- [33] HAHN, H.; AVERBACK, R. S.; ROTHMAN, S. J. Diffusivities of Ni, Zr, Au and Cu in amorphous Ni-Zr alloys. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 33, n. 12, p. 8825-8828, June 1986.
- [34] BOKSTHEIN, B. S. *Difusion en metales*. Moscú: Mir, 1978.
- [35] FRIAUF, R. J. Diffusion of silver in silver bromide and evidence for interstitialcy migration. *Phys. Rev.*, College Park, v. 105, n. 3, p. 843-848, 1957.
- [36] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid state physics*. Philadelphia: Saunders College, 1976.
- [37] GLASSTONE, S.; LAIDLER, K. J.; EYRING, H. *The theory of rate processes: the kinetic of chemical reactions, viscosity, diffusion and electrochemical phenomena*. New York: McGraw-Hill, 1941.
- [38] CHU, W. K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M. A. *Backscattering spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.
- [39] ZIEGLER, J. F.; BIERSACK, J. P.; LITTMARK, U. *The stopping and range of ions in solids*. New York: Pergamon Press, 1985. v. 1.
- [40] BIERSACK, J. P.; HAGGMARK, L. G. A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 174, n. 1/2, p. 257-269, Aug. 1980.
- [41] BIERSACK, J. P.; ZIEGLER, J. F. The stopping and range of ions in solids. In: RYSSEL, H. (Ed.) *Ion implantation techniques*. Berlin: Springer-Verlag, 1982. cap. 10.
- [42] KUMAKHOV, M. A.; KUMAROV, F. F. *Energy loss and ion ranges in solids*. New York: Gordon and Breach, 1981.
- [43] HIRVONEN, J. K. *Treatise on materials science and technology*. New York: Academic Press, 1980. v. 18.
- [44] LINDHARD, J.; SCHARFF, M. Energy loss in matter by fast particles of low charge. *Mat. Fys. Medd. Dan. Vidensk. Selsk.*, Copenhagen, v. 27, n. 15, p. 1-31, 1953.
- [45] THOMPSON, M. W. *Defects and radiation damage in metals*. Cambridge: Cambridge University Press, 1969.
- [46] NASTASI, M.; MAYER, J. W. Ion beam mixing in metallic and semiconductor materials. *Mat. Sci. Eng. R.*, Amsterdam, v. 12, n. 1, p. 1-52, May 1994.

- [47] LEAVITT, J. A.; WELLER, M. R.; MCINTYRE Jr., L. C. Backscattering spectrometry. In: TESSMER, J.R.; NASTASI, M. (Eds.) *Handbook of modern ion beam materials analysis*. Pittsburgh: Materials Research Society, 1995. cap. 4.
- [48] LANFORD, W. A. Nuclear Reaction for Hydrogen Analysis. In: TESSMER, J.R.; NASTASI, M. (Eds.) *Handbook of modern ion beam materials analysis*. Pittsburgh: Materials Research Society, 1995. cap. 8.
- [49] BEHAR, M.; FICHTNER, P. F. P.; GRANDE, P. L.; ZAWISLAK, F. C.; Ranges in Si and lighter mono and multi-element targets. *Mat. Sci. Eng. R.*, Amsterdam, v. 15, n. 1/2, p. 1-83, July 1995.
- [50] BROWN, A. M.; ASHBY, M. F. Correlations for diffusion constants. *Acta Metallurgica*, Cambridge, v. 28, n. 8, p. 1085-1101, 1980.
- [51] HUME-ROTHERY, A.; RAYNOR, G. V. *The structure of metals and alloys*. London: Ed. Richard Clay, 1954.
- [52] KIDSON, G. V. On the anomalous self-diffusion in body-centered cubic zirconium. *Can. J. Phys.*, Ottawa, v. 41, n. 10, p. 1563-1570, Oct. 1963.
- [53] RÄISÄNEN, J.; ANTTILA, A.; KEINONEN, J. Diffusion of aluminum in ion-implanted α -Ti. *J. App. Phys.*, Woodbury, v. 57, n. 2, p. 613-614, Jan. 1985.
- [54] HERZIG, C.; KOHLER, U. On the anomalous self-diffusion in bcc titanium. *Phys. Status Solidi B*, Berlin, v. 144, n. 1, p. 243-251, Nov. 1993.
- [55] MILLER, J. W. Enhancement of lead self-diffusivity by gold and silver additions. *Phys. Rev. B*, New York, v. 2, n. 6, p. 1624-1630, Sept. 1970.
- [56] HOOD, G. M. Diffusion of Ti in α -Zr single-crystals. *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 217, n. 3, p. 229-232, Dec. 1994.
- [57] MURRAY, J. L. Calculation of the titanium-aluminum phase-diagram. *Metall. Trans. A*, Warrendale, v. 19, n. 2, p. 243-247, Feb. 1998.
- [58] MASSALSKI, T. B. *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed. New York: ASM International, 1996.
- [59] PÉREZ, R. A.; NAKAJIMA, H.; DYMENT, F. Diffusion in alpha-Ti and Zr. *Mat. Trans.*, Sendai, v. 44, n. 1, p. 2-13, Jan. 2003.
- [60] KÖPPERS, M.; HERZIG, C.; FRIESEL, M.; MISHIN, Y. Intrinsic self-diffusion and substitutional Al diffusion in alpha-Ti. *Acta Mater.*, Munster, v. 45, n. 10, p. 4181-4191, Oct. 1997.
- [61] HERZIG, C.; WILLICKE, R.; VIERRAGE, K.; Self-diffusion and fast cobalt impurity diffusion in the bulk and in grain-boundaries of hexagonal titanium. *Philos. Mag.*, London, v. 63, n. 5, p. 949-958, May 1991.

Apêndice A: Artigos Publicados

1. F. L. Bregolin, M. Behar and F. Dymont, Applied Physics a-Materials Science & Processing **95** (2), 501-505 (2009).
2. F. L. Bregolin, M. Behar and F. Dymont, Applied Physics a-Materials Science & Processing **90** (2), 347-349 (2008).
3. F. L. Bregolin, M. Behar and F. Dymont, Applied Physics a-Materials Science & Processing **86** (4), 481-484 (2007).